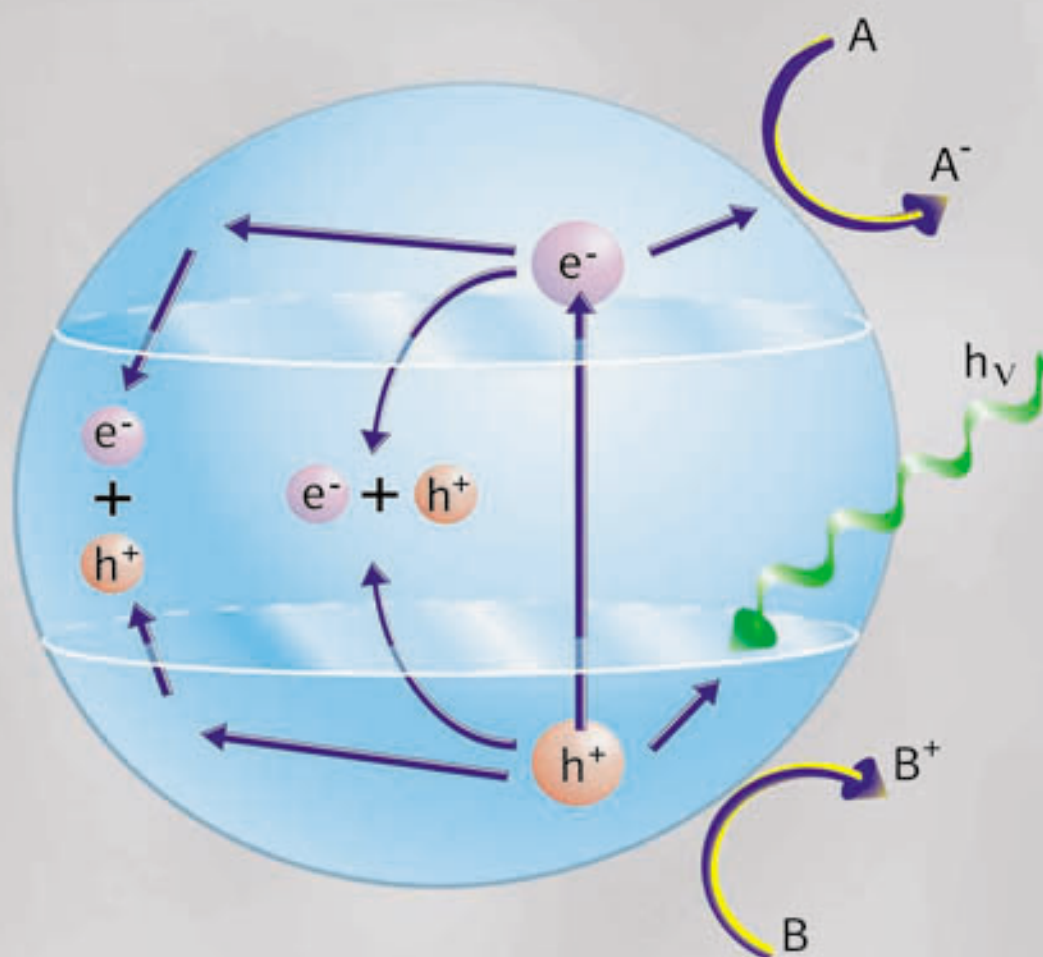


Cinètica de l'oxidació fotocatalítica de l'etanol en fase gas. Estudi de processos de desactivació i regeneració del catalitzador



M^a Eva Piera i Eroles
Departament de Química
Universitat Autònoma de Barcelona



**Cinètica de l'oxidació fotocatalítica de l'etanol en fase gas.
Estudi de processos de desactivació i regeneració del
catalitzador**

Directors: Dr. Xavier Domènech i Antúnez i Dr. José Peral Pérez

Memòria presentada per M^a Eva Piera Eroles, per a optar al grau de Doctora en
Ciències Ambientals

Bellaterra, novembre de 2002



Universitat Autònoma de Barcelona

Departament de Química

Unitat de Química Física

Dr. XAVIER DOMÈNECH I ANTÚNEZ, Professor Titular del Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona,

i

Dr. JOSÉ PERAL PÉREZ, Professor Titular del Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona,

Certifiquem: Que la present memòria, titulada **“Cinètica de l'oxidació fotocatalítica de l'etanol en fase gas. Estudi de processos de desactivació i regeneració del catalitzador”**, ha estat realitzada sota la nostra direcció a la Unitat de Química Física del Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona, per la llicenciada M^a Eva Piera Eroles, i constitueix la seva Tesi per a optar al grau de Doctora en Ciències Ambientals.

I per què així consti, signem el present certificat a Bellaterra, 19 de novembre del dos mil dos.

Dr. Xavier Domènech i Antúnez

Professor Titular

Universitat Autònoma de Barcelona

Dr. José Peral Pérez

Professor Titular

Universitat Autònoma de Barcelona

*Todos los hombres sueñan, pero no todos lo hacen del mismo modo.
Aquellos que sueñan de noche, en los polvorientos refugios de su mente, se
despiertan al día siguiente y descubren que fue sólo vanidad; más los que sueñan de
día son hombres peligrosos, ya que pueden representar sus sueños con los ojos
abiertos para hacerlos posibles.*

Los siete pilares de la sabiduría.

Lawrence, T.E.

Als meus pares i al meu avi.
En record a la meva àvia.

Agraïments

Quin ha estat un dels meus darrers somnis?

El d'acabar d'escriure la tesi.

La satisfacció d'haver aconseguit aquest somni va acompanyada amb el record de les diferents fases que es viuen durant el doctorat. Per exemple, la primera fase en què es troba qualsevol doctorant és la de *l'optimisme generalitzat*. És la fase més important, ja que sense l'optimisme inicial difícilment algú té ganes d'enredar-se a realitzar una tesi. En el meu cas, aquesta etapa ha estat possible gràcies al Xavier Domènech i al José Peral, per oferir-me l'oportunitat de treballar amb ells i al MCYT que concedint-me la beca, va contribuir a la meua exultació inicial.

Com en bona part dels treballs d'investigació, després d'assimilar l'alegria de la fase inicial, el doctorant comença a tocar de peus a terra i a observar, a mesura que s'aprofundeix en la recerca, que no sempre 2+2 són 4. Aquesta és la *fase de la desorientació* on es dedica bona part del temps a l'escorcoll implacable de culpables. Tot i ser una etapa de desànim i dificultat per la impossibilitat d'obtenir bons resultats, ara es barreja amb el sentiment de nostàlgia per les bones estones passades al laboratori. El suport i el bon humor de la Laura, Montse, Ana, Liliana, Ayllón, Jaime, Llorenç, Marta, Ivan i Nieves van fer possible que els dies grisos es convertissin amb dies clars i plens d'optimisme. Voldria però remarcar que el bon ambient del laboratori té el rerefons en els caràcters del Xavier i el Pepe.

Afortunadament, la fase de desconcert s'acaba superant i es torna a *recuperar l'optimisme perdut*. En el meu cas, es va iniciar amb l'estada a la NCSU amb el Dr. David Ollis i amb en Michael Lewandowski, posteriorment a la University of Wisconsin on vaig rebre l'ajut del Dr. Marc Anderson i la Dra. Isabel Tejedor, els meus pares americans, juntament amb en Michael Zorn i en Juan Coronado, i finalment al NREL amb la direcció del Dr. Daniel Blake (amb qui vaig realitzar un altre somni, pujar cims de més de 4300 m) i la Dra. Kim Magrini. A tots ells el meu sincer agraïment per l'interés mostrat en el meu treball, per transmetre'm l'entusiasme per a la recerca, per acollir-me en les seves cases i considerar-me com una més de la família.

Especialment voldria agrair a Carol Blake la seva amistat. Aquestes estades a l'estranger han estat una bona injecció d'entusiasme que sempre m'han fet tornar cap a casa amb noves idees i punts de vista. Un dels aspectes més agradables dels retorns dels EEUU, ha estat la incorporació de nous fitxatges, la Maribel, la Núria i la Júlia les quals han contribuït amb les seves idees, a veure que la investigació no s'acaba amb una tesi si no que sempre hi ha nous camps per explorar.

Finalment, un bon dia s'arriba amb la *finalització de la tesi* després d'anys d'intens treball amb en Xavier i en Pepe. En aquesta fase vull agrair als que han estat sempre fent-me costat en totes les etapes de la tesi. Als meus **pares**, germans i resta de família, sense el seu suport difícilment hauria arribat al trajecte final d'aquest viatge. Especialment vull agrair la paciència, recolzament i estimació que he rebut dels meus pares i els consells del Miquel Àngel. També vull agrair al Dr. Javier Lafuente i Dr. Jordi Bartrolí per ser els meus primers "instructors" en el camp de la investigació.

Per acabar, queda per parlar de la darrera fase de la tesi: *la condecoració i repartiment de premis als que han participat indirectament*. Al Ricardo, per voler viure la tesi amb mi. L'afecte i l'interés que ha mostrat pel meu treball han contribuït molt positivament. Al somriure que he rebut dels meus nebots, a la Montse Andrés, a totes les amistats que m'han animat a tirar endavant, i especialment a la Fran de Wisconsin, a la Sara i a la Liliana.

Realment, la satisfacció més gran és acabar allò que un dia vaig somniar...

ÍNDEX

Glossari	1
Pròleg	3
1. Introducció	7
1.1 La fotocàlisi heterogènia	8
1.2 Estructura electrònica dels semiconductors	9
1.3 La interfície semiconductor-gas	13
1.4 Característiques de l'òxid de titani (TiO₂)	21
1.5 Aspectes cinètics de la fotocàlisi heterogènia	24
1.6 Avantatges i inconvenients de la fotocàlisi en fase gas	26
1.7 Millora del rendiment d'un procés fotocatalític	31
1.8 Objectius	39
1.9 Referències	41
2. Materials i mètodes	51
2.1 Productes i materials	51
2.2 Semiconductors emprats. Preparació i caracterització	53
2.2.1 Semiconductors	53
2.2.2 Caracterització	56
2.3 Dispositiu experimental	57
2.3.1 Fotoreactors	58
2.3.2 Fonts d'irradiació	60
2.4 Mètodes analítics	61
2.4.1 Cromatografia de gasos	62
2.4.2 Espectroscopia d'infraroig (FT-IR)	62
2.4.3 Espectroscopia de UV-Visible	62
2.4.4 Plasma acoblat inductivament (ICP)	63
2.4.5 Cromatografia de gasos acoblada a l'espectrometria de masses (GC-MS)	63

2.5 Sistema Operatiu	64
2.5.1 Sistema dual.....	64
2.5.2 Sistema en continu	66
2.5.3 Sistema en recirculació	67
2.6 Referències	71
3. Resultats i discussió	75
3.1 Experiments preliminars	75
3.2 Determinació de l'activitat fotocatalítica de diversos semiconductors .	84
3.2.1 Isotermes d'adsorció en obscuritat	85
3.2.2 Activitat fotocatalítica	89
3.3 Activitat fotocatalítica del TiO₂/Fe₂O₃	96
3.3.1 Influència del mètode de preparació	97
3.3.2 Influència del vapor d'aigua	108
3.3.3 Influència de la disposició del catalitzador	120
3.3.4 Influència en l'activitat fotocatalítica de diferents proporcions de TiO ₂ /Fe ₂ O ₃	124
3.4 Tractaments per a millorar la fotocatalisi en fase gas	131
3.4.1 Pel·lícules fines de TiO ₂ i TiO ₂ dopat amb Fe ³⁺	131
3.4.1.1 Relació entre la naturalesa i concentració de les espècies de Fe ³⁺ en la superfície del TiO ₂	132
3.4.1.2 Destrucció fotocatalítica de l'etanol i l'acetaldehid pel TiO ₂ i el TiO ₂ dopat amb Fe ³⁺ . El paper de l'adsorció i el del vapor d'aigua	145
3.4.2 Pretractaments del TiO ₂ (DP 25)	165
3.4.3 Efecte de la temperatura	176
3.4.4 Regeneració de catalitzadors	194
3.5 Referències	237
4. Conclusions	247
5. Publicacions	255

Glossari

<i>Símbol:</i>	<i>Significat:</i>	<i>Símbol:</i>	<i>Significat</i>
PAO	Procés Avançat d'Oxidació	TG	Termogravimetria
HO [•]	Radical Hidroxil	ADT	Anàlisi Diferencial Termogravimètrica
N	Nombre d'Orbital Atòmic		
BV	Banda de València	HR	Humitat Relativa
BC	Banda de Conducció	TCE	Tricloretilè
BP	Banda Prohibida	PCE	Percloretilè
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital	TCP	Triclorpropè
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital	BET	Brunauer, Emmett i Teller
e ⁻	Electró	S _{esp}	Superfície Específica
h ⁺	Forat o vacant	Θ	Nombre de Monocapes
E _F	Nivell d'Energia de Fermi	μ	Molècules adsorbides/nm ² catalitzador
K _B	Constant de Boltzmann	Q _R	Cabal de Recirculació
T	Temperatura Absoluta	k ₁	Constant Velocitat d'Etanol
E _d	Estat Localitzat amb Energia	k ₂	Constant Velocitat d'Acetaldehid
E _a	Estat Localitzat buit d'Energia	E _A	Energia d'Activació
TiO ₂ (DP25)	TiO ₂ Degussa P25	P/P ₀	Pressió Relativa
L-H	Model Cinètic Langmuir-Hinshelwood	V _{ads}	Volum de Gas Adsorbit
K _{ads}	Constant d'Adsorció	C ₀	Concentració Etanol Inicial en Fase Gas
k _i	Constant de Velocitat	C	Concentració Etanol Fase Gas
C _{ads}	Concentració del Reactant Adsorbit	C _A	Concentració d'Acetaldehid Fase Gas
CG	Cromatògraf de Gasos	C _{A0}	Concentració Acetaldehid Fase Gas Inicial
FT-IR	Espectroscopia d'Infraroig		
FID	Detector d'Ionització de Flama		
TCD	Detector de Conductivitat Tèrmica		
ICP	Plasma Acoblat Inductivament		
GC-MS	Cromatografia Gasos Acoplada a Espectrometria de Masses		

PRÒLEG

Aquest estudi es va iniciar davant el creixent interès que ha despertat la fotocàlisi heterogènia com un Procés Avançat d'Oxidació amb una àmplia aplicació en el camp del medi ambient.

L'atractiu de la fotocàlisi rau en una sèrie de característiques que defineixen aquest procés com una tecnologia de remeiació "suau" en el camp de la química verda. Així, permet eliminar contaminants que es troben en molt baixes concentracions, és un procés senzill i poc selectiu (per aquest motiu pot oxidar una gran varietat de contaminants), pot treballar a temperatura ambient i els catalitzadors que s'utilitzen són innocuus. És un procés aplicable tant en el camp de la depuració d'aigües contaminades com en el d'atmosferes o sòls contaminats perquè pot oxidar una àmplia varietat de compostos orgànics, inorgànics i també microorganismes (virus, bacteris, fongs) presents en aquests medis.

Tot i els avantatges esmentats, la fotocàlisi presenta una sèrie d'inconvenients que justifiquen la necessitat de continuar investigant aquest procés per a millorar-ne el rendiment. Aquesta tesi està enfocada en investigar quines millores poden afavorir l'oxidació fotocatalítica de contaminants presents en fase gas. La tesi està estructurada en quatre parts:

La primera part és una introducció dels conceptes bàsics de semiconductors i de la fotocàtlisi. Enfocada principalment en la fase gas, es descriuen els processos que tenen lloc a la interfície generada entre el semiconductor i els compostos orgànics presents en la fase gas. També es dóna una visió dels aspectes cinètics que caracteritzen la fotocàtlisi i finalment, després d'introduir els avantatges que té aquest procés es presenten quins inconvenients té i de quina manera es poden solucionar aquests desavantatges.

La segona part correspon a la descripció de les característiques dels diferents materials semiconductors utilitzats en aquesta tesi, així com també es descriuen els diferents fotoreactors, fonts d'irradiació i mètodes operatius emprats per a realitzar els estudis.

La tercera part és el cos principal d'aquest treball on es discuteixen els resultats obtinguts dels experiments realitzats. Aquesta part consta de quatre apartats: 1) Establiment de les condicions experimentals de treball. 2) Determinació de l'activitat fotocatalítica de diferents materials semiconductors. 3) Estudi més aprofundit de dos dels catalitzadors estudiats en l'apartat anterior. 4) Diferents estudis enfocats a la millora de la fotocàtlisi en fase gas.

Finalment, la quarta part d'aquest treball és un recull de les conclusions extretes al discutir els resultats dels experiments de l'apartat anterior.

1. INTRODUCCIÓ

1. INTRODUCCIÓ

Des de fa uns quants anys s'ha pres consciència que les atmosferes d'interiors d'oficines, residències, naus industrials, naus espaials i altres estan perdent qualitat degut a la generació i acumulació de contaminants els quals són considerats factor de risc per a la salut dels qui estan exposats ⁽¹⁻⁸⁾. La síndrome de l'edifici malalt és un exemple d'aquesta problemàtica. Aquest terme s'empra per a descriure la disminució del confort i la salut dels ocupants dels anomenats edificis intel·ligents (aquells que no intercanvien aire amb l'exterior per tal d'estalviar energia). Aquests, generalment manifesten uns símptomes (irritació i sequedat de les membranes mucoses, mal de cap, fatiga, picor d'ulls, falta de concentració i assemtisme) que s'atribueixen a la baixa qualitat de l'ambient interior ⁽⁹⁾. Per això, s'han desenvolupat diferents tecnologies de remeiació per a solucionar aquest problema.

La utilització d'adsorbents, com el carbó actiu, suposa únicament la transferència dels agents contaminants del medi gasós al medi sòlid, però aquesta tecnologia no implica la destrucció d'aquests agents ⁽¹⁰⁾. Les alternatives a l'ús de sistemes convencionals (adsorbents, biofiltres, rentadors de gasos i altres) són diverses. Per exemple, amb l'ozonització de l'ambient s'ha vist que es pot aconseguir netejar l'aire, però té l'inconvenient que segons els nivells residuals d'ozó que s'assoleixin, aquest gas pot esdevenir tòxic pels ocupants de l'edifici. Una altra alternativa és la desinfecció de les atmosferes per irradiació amb llum ultraviolada. Aquesta tecnologia ha estat àmpliament utilitzada però amb l'inconvenient que aquesta llum per si mateixa no pot degradar molts dels contaminants comuns en atmosferes d'interiors. Recentment, i dins del marc que engloben els Processos Avançats d'Oxidació (PAO), s'està estudiant la fotocatalisi heterogènia com una tecnologia de remeiació aplicable en aquest camp ⁽¹¹⁻¹⁵⁾.

1.1 La fotocàtlisi heterogènia

La fotocàtlisi heterogènia és una metodologia que s'inclou dins dels Processos Avançats d'Oxidació (PAO). Aquests processos van ser definits l'any 1987 per Glaze et al.⁽¹⁶⁾ com aquells que impliquen la generació d'espècies molt reactives i oxidants, fonamentalment el radical hidroxil (HO[•]), en quantitats suficients per a poder oxidar compostos recalcitrants o altres tipus de compostos que per mètodes convencionals no seria possible eliminar-los ⁽¹⁷⁾. Totes les metodologies que s'inclouen dins dels PAO poden classificar-se en processos fotoquímics, quan s'utilitza llum per produir radicals HO[•], i en processos no fotoquímics si s'utilitzen altres formes d'energia per a generar aquests radicals ⁽¹⁷⁾.

La fotocàtlisi s'incorpora en el grup de processos fotoquímics dels PAO perquè es basa en l'ús combinat d'energia radiant (UV o visible) i un fotocatalitzador. Quan el fotocatalitzador absorbeix un fotó de llum pot tenir lloc una sèrie de processos fotoquímics que poden dur a terme l'oxidació i mineralització total de compostos orgànics. Aquesta metodologia és considerada com una de les més importants dels PAO perquè pot aplicar-se en el tractament d'aigües residuals ⁽¹⁸⁻²⁰⁾, en l'eliminació de contaminants presents en fase gas ^(15,21,22), en la destrucció de microorganismes (bacteris, fongs, virus) ^(8,23,24) i en el del tractament de sòls contaminats ^(25,26).

Existeixen dos tipus de processos fotocatalítics: la *fotocàtlisi homogènia* en què la reacció fotocatalítica té lloc en una fase homogènia, i la *fotocàtlisi heterogènia*, en aquest cas el fotocatalitzador i el reactant són presents en diferents fases i la reacció fotocatalítica té lloc a la seva interfície ⁽²⁷⁾.

Aquest treball se centra en l'estudi de la fotocàtlisi heterogènia amb el reactant en fase gasosa i el fotocatalitzador en fase sòlida. Aquest procés consisteix en la transferència de càrrega a través de la interfície formada pel semiconductor il·luminat (fotocatalitzador) i la fase gasosa que conté el reactant.

En el transcurs d'aquesta secció es presenten les característiques d'aquest procés: l'estructura energètica del semiconductor, els processos que tenen lloc a la interfície entre el semiconductor i el reactant, els avantatges i inconvenients d'aquesta metodologia, així com també les solucions que es poden proposar per a millorar aquest procés.

1.2 Estructura electrònica dels semiconductors

L'estat electrònic d'un àtom o d'una molècula pot descriure's mitjançant orbitals electrònics amb una energia definida. Segons el model de bandes de Block, aplicable a materials sòlids cristal·lins, els orbitals electrònics de nivell energètic similar es combinen per a formar una banda energètica, i els orbitals atòmics o moleculars que tenen diferents nivells energètics formen diferents bandes energètiques ^(27,28). En la figura 1.1 podem advertir com, a mesura que s'incrementa el nombre de molècules i, per tant, el nombre d'orbitals atòmics (N), menor és la diferència d'energia entre les bandes energètiques ⁽²⁹⁾.

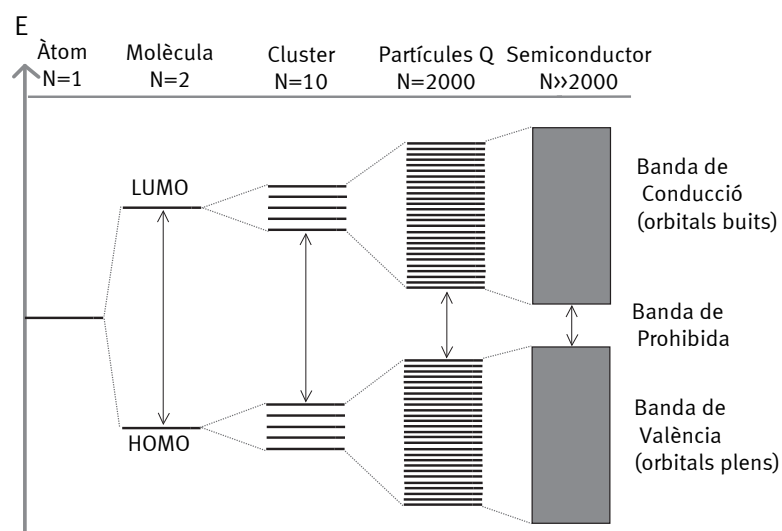


Figura 1.1: Canvis en l'estructura electrònica d'un semiconductor a mesura que s'incrementa el nombre d'àtoms i nombre d'orbitals atòmics.

Segons la figura anterior, quan $N \gg 2000$ l'estructura electrònica del material es caracteritza per la formació de dues bandes electròniques ben diferenciades. Una d'aquestes bandes es coneix com *banda de valència* (BV) i és la banda de menor energia, constituïda pel solapament dels orbitals atòmics ocupats pels electrons de valència (HOMO). En aquesta banda energètica els electrons tenen moviments restringits. L'altra banda s'anomena *banda de conducció* (BC) i és la regió de major energia que correspon al solapament dels orbitals atòmics associats al primer estat excitat, buit d'electrons en l'estat fonamental (LUMO). Els electrons que de vegades poden trobar-se a la BC, es mouen lliurement al llarg de tot el cristall ^(30,31).

Entre aquestes dues bandes existeixen intervals d'energia en els quals no hi ha orbitals electrònics "permesos", per tant, és una zona inaccessible pels electrons. Cada un d'aquests intervals constitueix una *banda d'energia prohibida* (BP). Els materials poden classificar-se en conductors, semiconductors i aïllants segons la separació que hi ha entre la BV i la BC. Així els materials conductors no tenen BP perquè hi ha un solapament de la BV amb la BC. En canvi, els materials semiconductors i aïllants tenen BP, i és l'amplitud d'aquesta el que diferencia aquests dos materials.

Els materials amb més interès per a la fotocatalisi heterogènia són els sòlids semiconductors, els quals tenen una BP que oscil·la entre 1,6 i 3,2 eV ⁽²⁷⁾. Aquests sòlids tenen la capacitat de convertir l'energia lluminosa en energia elèctrica o química mitjançant l'excitació d'electrons de la BV cap a la BC. Per què tingui lloc aquest fenomen cal l'absorció d'un fotó de llum amb energia igual o superior a l'energia de la BP. Només en aquestes condicions el fotó absorbit pot excitar un electró de la BV i promocionar-lo cap a la BC; paral·lelament, a la BV queda una vacant o forat (h^+) amb càrrega positiva (figura 1.2). L'electró/forat (e^-/h^+) generats durant aquest procés s'anomenen portadors de càrrega. El nombre de portadors de càrrega generats depèn de la intensitat de la llum que incideix sobre el semiconductor i de les característiques electròniques d'aquest material ⁽³¹⁾. Els electrons generats es desplacen "lliurement" per la BC del semiconductor i els forats fan el mateix per la BV.

Dependent del tipus de material que es consideri, aquests portadors de càrregues poden arribar a ser molt reactius pel que fa a reaccions redox, sempre que arribin a la superfície del semiconductor.

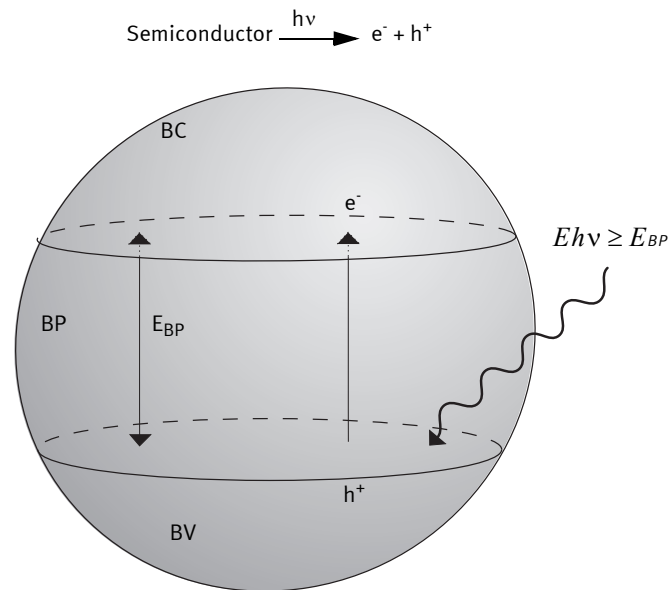


Figura 1.2: Generació de portadors de càrrega (e^-/h^+) en il·luminar un semiconductor amb energia igual o superior a l'energia de la BP.

El nivell d'energia de Fermi (E_F) s'entén com un nivell de referència que té un 50% de probabilitat d'estar ocupat. En l'estat fonamental i a 0 K els electrons ocupen els estats d'energia que es troben per sota de E_F , quedant desocupats tots els estats energètics majors que E_F . Per a temperatures més elevades, l'excitació tèrmica promou els electrons cap a nivells superiors a E_F , i l'energia d'estats ocupats s'extén fins a $E_F + K_B T$ (K_B és la constant de Boltzmann i T la temperatura). Com a conseqüència es desocupa una fracció equivalent d'estats amb energies $E_F - K_B T$ ^(30, 32). Des d'un punt de vista químic, l'energia de Fermi és el potencial electroquímic dels electrons en el sòlid, i per aquest motiu s'anomena, força sovint, potencial de Fermi.

La conductivitat d'un semiconductor pot incrementar-se amb la presència de petites quantitats d'impureses que introdueixen nivells localitzats d'energia a la regió de la BP. És la naturalesa de la impuresa el que permet parlar de semiconductors de tipus n i semiconductors de tipus p.

En els semiconductors de tipus n, els portadors de càrrega són majoritàriament els electrons perquè les impureses que contenen aquests semiconductors són donadores d'electrons. En aquest cas, els àtoms que constitueixen les impureses poden oxidar-se transferint electrons a la BC. Per aquest motiu, i observant la figura 1.3.a, els estats localitzats amb energia (E_d) que introdueixen aquestes impureses són propers a la BC. Alguns exemples de sòlids que s'inclouen en aquest grup són: ZnO, TiO₂, Fe₂O₃, CdS o MoO₃. Pel que fa als semiconductors de tipus p, els portadors de càrrega són majoritàriament forats. En aquest cas, les impureses són acceptores perquè els seus àtoms poden reduir-se prenent els electrons de la BV. A la figura 1.3.b pot observar-se que els estats localitzats buits d'energia (E_a) se situen prop de la BV. Aquest tipus de semiconductors tenen una BP massa petita i molts d'ells tenen problemes d'estabilitat, és per això que rarament s'utilitzen en el camp de la fotocatàlisi ⁽²⁹⁾.

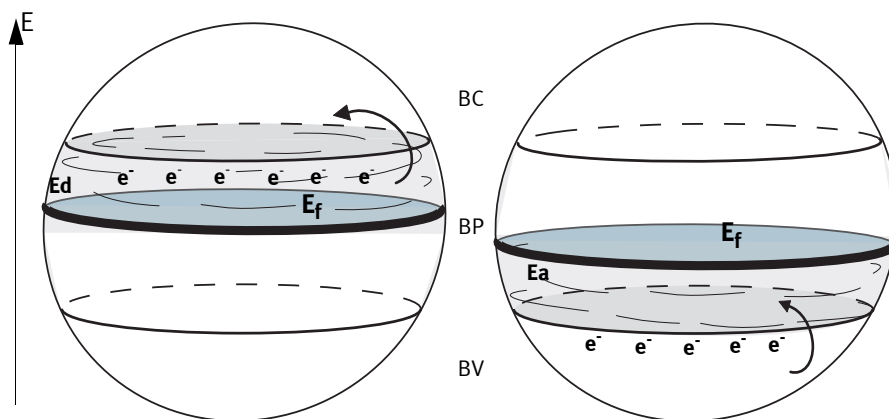


Figura 1.3.a: Estructura energètica d'un semiconductor n i posició del nivell de Fermi.

Figura 1.3.b: Estructura energètica d'un semiconductor p i posició del nivell de Fermi.

Atès que el nivell d'energia Fermi (E_F) depèn de la concentració d'electrons i forats (apartat 1.2), i observant les figures 1.3.a i 1.3.b, s'adverteix que el E_F en els semiconductors tipus n és proper a la BC degut al tipus d'impuresa que contenen. En canvi, el E_F és proper a la BV pels semiconductors de tipus p, degut a la distribució dels forats que originen les impureses característiques d'aquest sòlid. Així doncs, el nivell E_F està relacionat amb la temperatura i també amb la composició del semiconductor.

1.3 La interfície semiconductor-gas

Per tal que es produeixi una reacció en la interfície entre el semiconductor i un fluid gasós que contingui espècies reactives, cal que tinguin lloc una sèrie de processos físics i químics ^(33,34), els quals s'esquematitzen a la figura 1.4. L'interès per estudiar la interfície entre el semiconductor i el gas rau en el fet que és en aquesta zona on tenen lloc les reaccions d'oxidació dels contaminants sense que el catalitzador sofreixi canvis químics.

La figura 1.4 permet fer un recorregut a escala molecular dels fenòmens que ocorren a la interfície del semiconductor i el gas. Aquesta figura es divideix en set etapes que expliquen la fotocatalisi heterogènia:

- 1- Transferència de massa dels reactants des de la fase gasosa cap a la superfície exterior del semiconductor.
- 2- Difusió molecular del reactant des de la superfície externa del semiconductor cap a l'estructura porosa interna.
- 3- Adsorció química d'almenys un dels reactants a la superfície del semiconductor.
- 4- Reacció a la superfície del semiconductor amb el reactant adsorbit.
- 5- Desorció de les espècies adsorbides químicament (productes de la reacció que ha tingut lloc a l'etapa 4) en la superfície del semiconductor.
- 6- Transferència dels productes de reacció des dels porus del semiconductor cap a la superfície exterior del mateix, per un procés de difusió molecular.
- 7- Transferència de massa dels productes des de la superfície exterior del semiconductor cap a la fase gas.

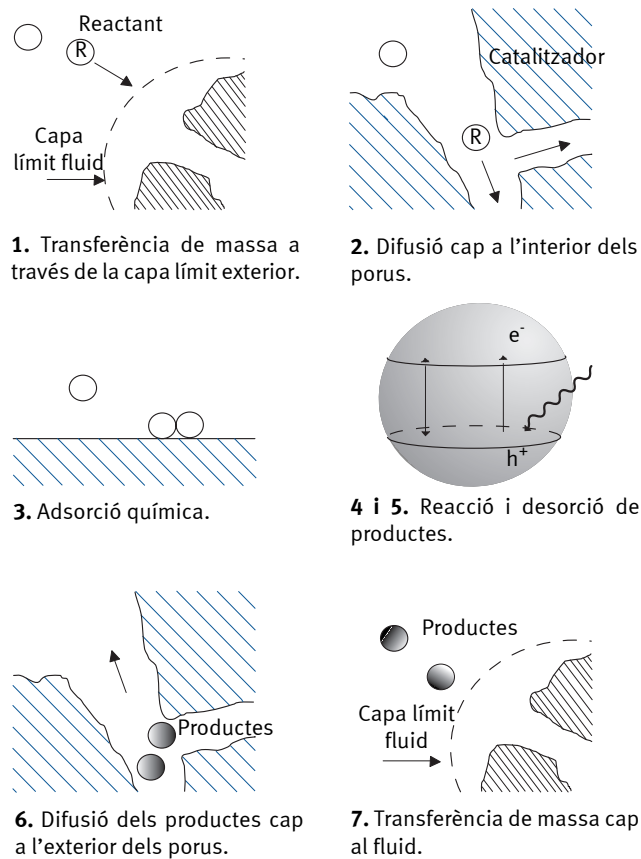


Figura 1.4: Representació esquemàtica de les reaccions en fase gas que succeeixen entre el semiconductor i el reactant durant el procés de fotocàlisi heterogènia.

Totes aquestes etapes que ocorren a la interfície es poden classificar en dues fases: la primera engloba les etapes en què la interfície semiconductor-medi gasós resta en obscuritat i la segona inclou les etapes en què la interfície semiconductor-medi gasós està il·luminada.

i) Interfície semiconductor-gas en obscuritat

Diversos autors han suggerit que l'adsorció preliminar del reactant sobre la superfície del semiconductor és un requisit per a obtenir un elevat grau de detoxificació del medi gasós ⁽³⁵⁻⁴²⁾.

Els fenòmens d'adsorció entre el reactant i el semiconductor es classifiquen en dos tipus: adsorció de tipus físic i adsorció química.

- **Adsorció Física:** la interacció que es produeix entre l'espècie que s'adsorbeix i la superfície del semiconductor és bàsicament deguda a forces de Van der Waals.
- **Adsorció Química:** té lloc la formació d'enllaços químics entre l'adsorbent i l'espècie adsorbida. En aquest cas s'escau la redistribució d'electrons entre el semiconductor (l'adsorbent) i el reactant adsorbit.

Així doncs, i considerant la figura 1.4, es pot dir que les etapes 1, 2, 6 i 7 corresponen a processos de tipus físic, mentre que les etapes 3, 4 i 5 són de caràcter químic.

Un paràmetre que governa el grau d'adsorció d'un semiconductor és el seu grau de porositat. Quan el semiconductor (que actua de catalitzador de la reacció) no és porós, les etapes 2 i 6 de la figura 1.4 no es produeixen. Ara bé, quan es treballa amb catalitzadors porosos, l'àrea exterior de la partícula representa una petita fracció del total de l'àrea superficial que és potencialment capaç de catalitzar una reacció. Això es deu als processos difusionals que succeeixen a l'interior dels porus del catalitzador, que tenen un marcat efecte en les taxes de conversió d'una reacció qualsevol. En aquest cas, les etapes 2 i 6 juguen un paper clau per a determinar si l'increment de superfície específica efectiva afavoreix la cinètica d'una reacció.

Per tant, els paràmetres que governen la influència dels porus en els processos de difusió són: el grau de porositat del catalitzador, les dimensions del porus, el grau d'interconnexió dels porus i les dimensions del catalitzador ⁽³⁴⁾.

Donada la importància de l'adsorció prèvia de les espècies, que es volen degradar fotocatalíticament, sobre la superfície del semiconductor, en la següent figura es mostren els diferents tipus d'isotermes d'adsorció descrites per Brunauer i col·laboradors ^(34,136).

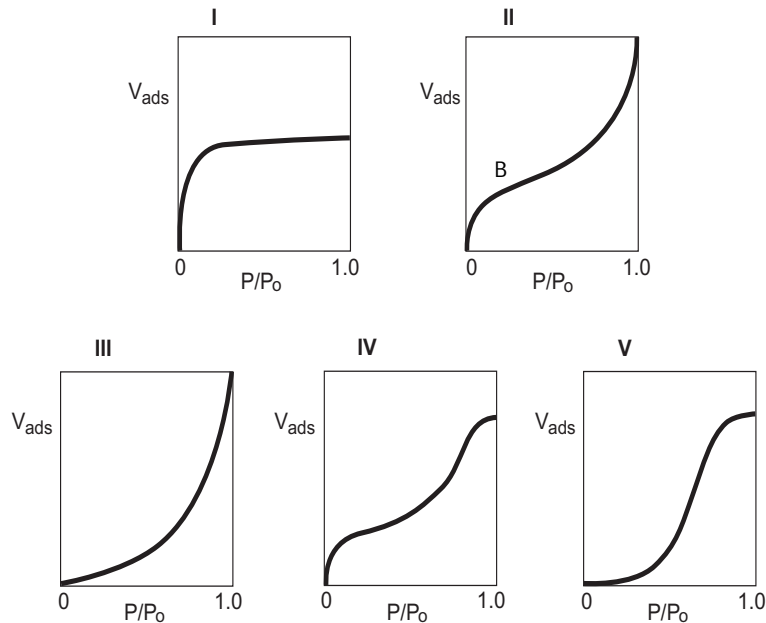


Figura 1.5: Els cinc tipus d'isotermes d'adsorció definides per Brunauer, Deming i Teller ^(34,136).

Una isoterma d'adsorció s'entén com la quantitat adsorbida d'una espècie sobre la superfície d'un sòlid a una pressió i temperatura determinades ^(34,136). En l'apartat de resultats i discussió es determinen les isotermes d'adsorció d'etanol, en condicions d'obscuritat, sobre la superfície de diversos catalitzadors abans d'iniciar els experiments de fotocàlisi. En aquests cas, les isotermes d'adsorció d'etanol estan representades com el nombre de molècules d'etanol adsorbides en obscuritat i per unitat de superfície de catalitzador (nm^2) versus els mols d'etanol que romanen en fase gas.

Les isotermes d'adsorció estan classificades en cinc categories descrites per Bruanuer, Deming i Teller ⁽¹³⁶⁾. En aquestes isotermes es representa el volum adsorbit (V_{ads}) d'un gas (N_2 , He,...) sobre la superfície d'un semiconductor, en funció de la pressió relativa del gas que s'està avaluant (P/P_0). Segons la figura 1.5, la isoterma de Tipus I és coneguda com la isoterma d'adsorció de Langmuir, i es caracteritza perquè l'adsorció es troba limitada per la formació d'una monocapa. És a dir, un cop s'ha assolit el màxim d'adsorció, encara que

s'incrementi la quantitat de material que es vol adsorbir en el medi, la superfície del sòlid està saturada i ja no adsorbirà més. Aquest tipus de comportament és propi de fenòmens d'adsorció química.

Aquesta és la única isoterma que assoleix un límit de saturació i que correspon a la formació d'una monocapa.

La isoterma de tipus II és pròpia de fenòmens d'adsorció de tipus físic. Segons la figura 1.5, quan el valor de P/P_0 s'aproxima a la 1, té lloc la condensació de l'espècie que s'està adsorbint en els capil·lars i porus del material adsorbent (en el nostre cas un catalitzador qualsevol). El punt B, d'aquesta isoterma, correspon a la formació d'una monocapa. No obstant, es pot observar que a diferència de la isoterma de tipus I, en la de tipus II un cop assolida la formació d'una monocapa la superfície del sòlid continua adsorbint, donant lloc a la formació de més d'una monocapa.

La isoterma de tipus IV té un comportament molt similar a la de tipus II, excepte en què el volum de porus de l'adsorbent és limitat, i això s'indica per una línia horitzontal quan el quocient entre P/P_0 és proper a 1. Aquest tipus d'isoterma és pròpia de materials que consten de diverses estructures poroses.

Les isoterms de tipus III i tipus V són poc corrents. Totes dues corresponen als típics casos en què les forces d'adsorció que permeten la formació d'una monocapa són molt dèbils. La isoterma de Tipus V difereix de la de Tipus III de la mateixa manera que la isoterma Tipus IV difereix de la isoterma Tipus II.

ii) Interfície semiconductor-gas sota irradiació

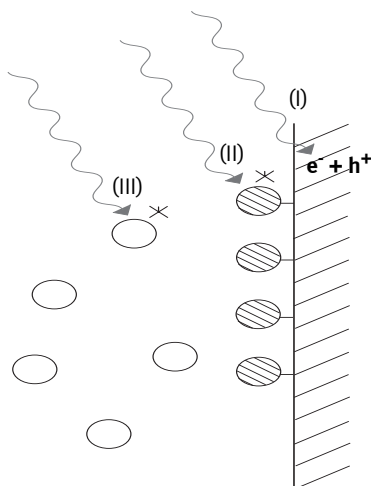


Figura 1.6: *Processos de fotoexcitació. (I) Fotoreacció sensibilitzada. (II) Fotoreacció catalitzada, (III) Excitació de molècules en fase gas.*

Un cop s'il·lumina la superfície del semiconductor tenen lloc nous processos a la interfície. La figura 1.6 esquematitza els processos de fotoexcitació que poden ocórrer a la interfície del semiconductor amb el gas ⁽⁴³⁾. En irradiar la interfície, l'absorció d'un fotó pot tenir lloc en tres punts: (I) Si s'escau una fotoreacció sensibilitzada, aquest procés és el més comú en els processos fotocatalítics en fase heterogènia. En aquest cas, la fotoexcitació té lloc en el

catalitzador, de manera que és aquest el que transfereix electrons o energia a les molècules adsorbides que es troben en estat fonamental. Més endavant, es descriu amb més detall el procés de fotoreacció sensibilitzada. (II) Si la molècula que absorbeix un fotó de llum està adsorbida a la superfície del semiconductor, es parla de fotoreacció catalitzada. En aquest cas, el semiconductor es troba en estat fonamental i és la molècula excitada la que interacciona amb ell cedint-li un electró a la BC. En aquest cas, el sòlid només actua de mitjancer perquè cedeix l'electró a un orbital acceptor d'una altra espècie receptora. (III) Quan una molècula propera al sòlid absorbeix un fotó, pot interaccionar amb la superfície del semiconductor abans de desactivar-se.

El procés d'iniciació de la fotocatalisi heterogènia de compostos orgànics i inorgànics comença amb la generació de portadors de càrrega (e^-/h^+) en el semiconductor (apartat 1.2). A la figura 1.7 s'il·lustra els principals processos que transcorren en el semiconductor un cop generats els portadors de càrrega. Totes aquestes reaccions són les que tenen lloc a la etapa 4 de la figura 1.4.

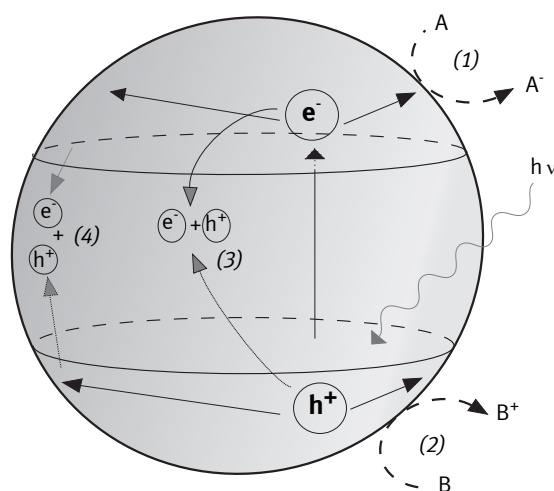


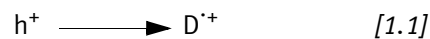
Figura 1.7: Principals processos que succeeixen en un semiconductor després de l'excitació electrònica. (1) Reacció de reducció, d'un acceptor d'electrons, en acceptar els electrons fotogenerats. (2) Reacció d'oxidació d'un donador d'electrons produïda pels forats fotogenerats. (3) Recombinació dels portadors de càrrega a l'interior del semiconductor. (4) Recombinació superficial dels portadors de càrrega.

Quan un semiconductor està excitat amb llum suficientment energètica té lloc la generació de parells electró/forat (e^-/h^+) que tenen un temps de vida mitja al voltant dels nanosegons. Durant aquest interval de temps, els portadors de càrrega generats han de migrar cap a la superfície del semiconductor i reaccionar amb les espècies que estan adsorbides: oxidant-les o reduint-les (processos 1 i 2 de la figura 1.7) ^(17,44). Els parells e^-/h^+ que no arriben a reaccionar amb les espècies adsorbides en el semiconductor es recombinen entre ells provocant la dissipació d'energia. La recombinació d'electrons i forats pot ocórrer tant a la superfície com a l'interior del semiconductor amb l'alliberament de calor (processos 3 i 4 de la figura 1.7).

Un dels aspectes més crítics de la fotocàlisi és la recombinació dels e^-/h^+ , la qual competeix amb el procés de transferència de les càrregues fotogenerades cap a les espècies adsorbides. Quan la probabilitat d'aquesta recombinació és elevada, l'eficiència de la reacció fotocatalítica es veu afectada negativament. Per aquest motiu de vegades es fan modificacions de la superfície del semiconductor (apartat 1.7) amb l'objectiu de reduir la recombinació de e^-/h^+ .

Donat que ha d'haver el mateix consum d'electrons i forats, els processos 1 i 2 de la figura 1.7 han de transcórrer simultàniament, si no fos així es produiria una acumulació de càrregues (forats o electrons) que acabarien aturant el procés de la fotocàtlisi. Per tant, en el moment que la superfície del semiconductor pot donar electrons per a reduir un acceptor d'electrons (quan el fotoreactor s'ha omplert amb aire sintètic, l'acceptor és l'oxigen), un forat pot migrar cap a la superfície, on un electró provinent d'una espècie donadora, pot combinar-se amb aquest forat, oxidant l'espècie adsorbida. La probabilitat i la taxa del procés de transferència de càrrega pels electrons i forats depèn de la posició de la BV i la BC i del nivell de potencial redox de les espècies adsorbides⁽⁴⁵⁾.

Així doncs, el mecanisme de reacció dels compostos orgànics i inorgànics adsorbits en la superfície del semiconductor s'inicia un cop generat el parell e^-/h^+ per la irradiació del sòlid, amb llum suficientment energètica. Un cop s'ha produït la separació de càrregues, a la superfície del sòlid pot iniciar-se l'oxidació dels substrats adsorbits per dues vies: la via directa i la via indirecta. En el primer cas, la matèria orgànica pot ser oxidada directament pels forats (h^+)^(46,47):



La via d'oxidació indirecta implica la generació d'espècies molt oxidants com els radicals OH^\cdot per a degradar els compostos adsorbits^(48,49). L'origen d'aquests radicals prové de la captura dels h^+ per part de grups superficials $-OH$ o de vapor d'aigua que pugui estar adsorbit en la superfície del semiconductor:



Així doncs, a la BV té lloc un procés anòdic mitjançant els h^+ i/o radicals OH^\cdot , i els compostos orgànics adsorbits (que actuen de donadors d'electrons); com a conseqüència d'això, es produeix l'oxidació dels compostos orgànics, podent-se assolir la mineralització total. Pel que fa a la BC, en fotoreactors oberts en fase aquosa o bé plens d'aire sintètic en fase gas, el principal acceptor dels e^- lliures que hi arriben és l'oxigen adsorbit. Els processos catòdics tenen lloc a la BC. Cal

que tots dos processos tinguin lloc simultàniament per a mantenir l'electroneutralitat.

El rendiment de transferència de càrrega depèn d'una sèrie de factors: intensitat de la llum incident, el coeficient d'adsorció del semiconductor, l'eficàcia dels processos de separació de càrregues, l'eficàcia dels llocs de captura de portadors superficials, etc ⁽⁴⁵⁾.

1.4 Característiques de l'òxid de titani (TiO₂)

Les característiques que ha de tenir un sòlid semiconductor ideal perquè pugui utilitzar-se en una reacció de fotocàtlisi són ⁽²⁹⁾:

- Ha de ser fotoactiu.
- La BP ha de ser tal que s'activi amb radiació visible-UV proper, per a poder aprofitar la llum solar.
- Ha de ser inert des d'un punt de vista químic i biològic.
- Ha de ser fotoestable respecte a la fotocorrosió i corrosió química.
- Ha de ser econòmic.

El TiO₂ és un dels semiconductors que millor satisfà aquests cinc criteris, tot i que només aprofita una petita regió de la llum Solar, per això és àmpliament utilitzat en aplicacions ambientals ⁽⁵⁰⁾. Un dels motius que el converteixen en un bon semiconductor és que molts compostos orgànics són susceptibles, des del punt de vista termodinàmic, de ser oxidats fotocatalíticament per aquest fotocatalitzador. Un altre criteri que caracteritza un bon semiconductor, segons Hoffmann et. al. ⁽⁵⁰⁾, és que el potencial redox del parell H₂O/·OH es trobi dins de la BP d'aquest material (OH⁻ → ·OH + e⁻; E⁰ = -2,8 V vs NHE).

Altres semiconductors com els òxids de ferro, l'òxid de zinc o sulfurs metàl·lics (ex.: sulfur de cadmi) no han estat tan utilitzats com el TiO₂. Per exemple, els òxids de ferro són semiconductors econòmics però tenen problemes de fotocorrosió catòdica ⁽⁵¹⁾. Pel que fa al ZnO, tot i semblar una convenient alternativa a l'ús del TiO₂, és poc estable perquè pateix de fotocorrosió anòdica ⁽³⁰⁾ i es dissol tant en dissolucions àcides com bàsiques. El CdS malgrat tenir una resposta espectral adequada per a captar la radiació solar es descomposa donant lloc a espècies solubles, Cd²⁺, que són nocives ⁽⁵⁰⁾.

El TiO₂ es el material més emprat en la fotocàtlisi en fase aquosa ^(19, 20, 52, 53) i gasosa ⁽⁵⁴⁻⁵⁷⁾. Pel que fa a la seva estructura, les fases rutil i anatasa són les que presenten més activitat fotocatalítica. No obstant, aquesta fotoactivitat és en funció del mètode de preparació que afecta les propietats físiques i químiques d'aquestes estructures. Aquestes propietats engloben els processos d'absorció de llum (afectat per la dimensió i la textura de les partícules), la quantitat i naturalesa del reactant adsorbit, la desorció de productes, etc. ^(58, 121-124).

Aquestes dues estructures es poden descriure en termes de cadenes d'octàedres de TiO₆, diferenciant-se entre elles per la distorsió de cada octàedre i pel patró d'unió de les cadenes. La figura 1.8 mostra les dues estructures cristal·lines del TiO₂ ⁽⁴⁵⁾. Cada ió Ti⁴⁺ està envoltat per un octàedre de sis ions O²⁻. El rutil es caracteritza perquè el seu octàedre no és regular ja que presenta una lleugera distorsió ortoròmbica. L'octàedre de l'anatasa també està distorsionat, per tant, la seva simetria és menor que la del sistema ortoròmbic. Les distàncies Ti-Ti de l'anatasa són majors que les del rutil, en canvi, les distàncies Ti-O per l'anatasa són menors que en el rutil ⁽⁵⁹⁾. En l'estructura de rutil, cada octàedre és en contacte amb 10 octàedres veïns, on dos comparteixen parells d'oxigen a les arestes i els altres vuit comparteixen els àtoms d'oxigen dels vèrtexs. En el cas de l'anatasa, cada octàedre és en contacte amb vuit veïns: quatre compartint una aresta i els altres quatre compartint el vèrtex ⁽⁴⁵⁾.

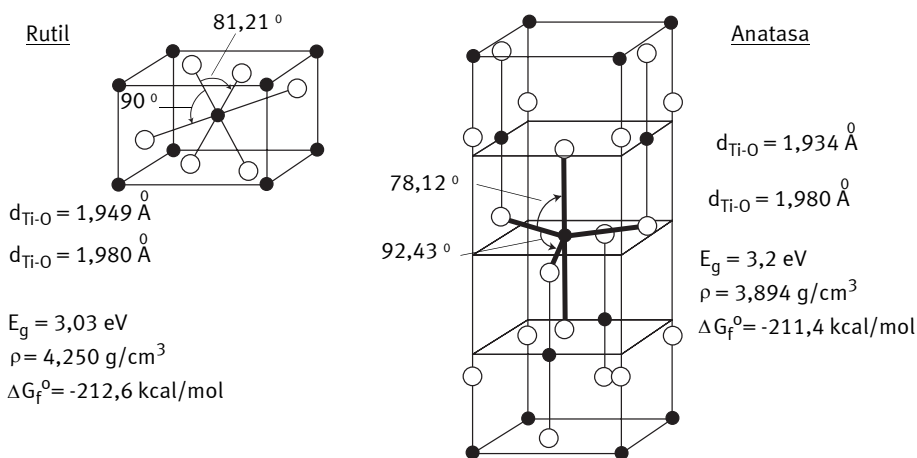


Figura 1.8: Fases cristal·lines del TiO₂ ⁽⁴⁵⁾.

Respecte a les propietats òptiques del TiO_2 , cal determinar el valor llindar de la longitud d'ona amb què es pot irradiar i que ens assegurí que els fotons irradiats tindran una energia igual o superior a l'energia de banda prohibida (BP) del TiO_2 . Per tant, sabent que l'energia de BP és de 3,03 eV a 25 °C pel TiO_2 (rutil) i 3,20 eV pel TiO_2 (anatasa) a 25 °C i considerant la següent expressió:

$$\lambda_{\text{Fotó}} \text{ (nm)} = 1,240 / E_{\text{BP}} \text{ (eV)} \quad [1.4]$$

el nivell llindar de la longitud d'ona amb què es pot irradiar aquests semiconductors, per tal d'excitar electrons de la BV a la BC, és de 409 nm pel TiO_2 (rutil) i 387 nm pel TiO_2 (anatasa). Tots dos corresponen a l'UV proper ⁽²⁷⁾.

Diversos autors han demostrat que diverses mostres de TiO_2 presenten una activitat fotocatalítica diferent per les mateixes condicions de reacció i substrat orgànic ^(60,61). Aquestes diferències poden atribuir-se, des d'un punt de vista qualitatiu, a desigualtats en la morfologia, la fase cristal·lina, l'àrea de superfície específica, la mida de la partícula agregada i la densitat superficial dels grups OH en el TiO_2 . Atesa aquesta diversitat en els resultats, en els darrers anys, s'ha emprat freqüentment el TiO_2 Degussa P25 (DP25) com a catalitzador referent, el qual presenta, a més, una elevada fotoactivitat.

Aquest catalitzador no porós i amb una puresa del 99,5 %, és una mescla d'anatasa:rutil amb una relació 70:30, respectivament. A més, conté petites quantitats d'altres òxids: $\text{SiO}_2 < 0,2 \%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 < 0,3 \%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,01 \%$ i també conté $\text{HCl} < 0,3 \%$ ⁽⁶²⁾. Es produeix a través de la hidròlisi del TiCl_4 en presència d'hidrogen i oxigen a una temperatura superior als 1200 °C. Aquest catalitzador és una pols blanca amb una densitat de $3,8 \text{ g/cm}^3$ i una àrea superficial, determinada per BET, de $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$. El 90 % de la mida d'aquestes partícules oscil·la entre 9-38 nm, no obstant, aquestes partícules no es troben aïllades sino que tendeixen a formar agregats de $0,1 \mu\text{m}$ de diàmetre ⁽²⁹⁾. Diversos autors ^(119,120) assenyalen que l'excel·lent fotoactivitat del TiO_2 (DP25) és deu a l'existència d'una capa externa de rutil que cobreix les partícules d'anatasa, creant una capa addicional de separació de les càrregues fotogenerades.

1.5 Aspectes cinètics de la fotocàtlisi heterogènia

En el procés de fotocàtlisi heterogènia la reacció té lloc a la interfície del semiconductor amb la fase gas, i és per això que tot el que incideixi en l'adsorció del reactant sobre la superfície del semiconductor influirà en el rendiment del procés fotocatalític. La constant de velocitat de degradació del compost químic pot ser modelitzada mitjançant el model cinètic de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (50, 88-90). Aquest model considera que el procés fotocatalític té lloc en dues etapes: (1) l'adsorció del reactant sobre la superfície del semiconductor i (2) la reacció química del reactant adsorbit. Es considera que aquesta darrera etapa és la fase determinant de la velocitat, per la qual cosa, la primera etapa s'assumeix que es troba en equilibri (adsorció-desorció).

D'altra banda, el model cinètic de L-H considera que l'adsorció segueix la isoterma d'adsorció en obscuritat del model de Langmuir (70, 91-94). Aquest tipus d'isoterma correspon a un tipus d'adsorció idealitzat que assumeix les següents suposicions (34):

- Les molècules en fase gas són adsorbides en punts discrets de la superfície. Cada lloc d'adsorció només pot tenir una espècie adsorbida.
- Des d'un punt de vista energètic, la superfície és completament uniforme perquè l'energia d'una espècie adsorbida és la mateixa en qualsevol punt de la superfície i és independent de la presència o absència d'altres molècules adsorbides.
- L'adsorció és localitzada i té lloc per la col·lisió de les molècules en fase gas amb els llocs vacants.
- El procés d'adsorció acaba quan es forma una monocapa.

Quan les velocitats d'adsorció i desorció d'una espècie a la interfície són iguals s'obté l'expressió matemàtica de la isoterma de Langmuir:

$$\theta = \frac{K_{ads} \cdot C}{1 + K_{ads} \cdot C} \quad [1.5]$$

on θ és la fracció superficial del catalitzador coberta per un gas adsorbit, K_{ads} és la constant d'equilibri d'adsorció i C és la concentració en fase gas de la substància que s'està estudiant.

Quan hi ha més d'una espècie adsorbent es pot produir una adsorció competitiva pels llocs superficials del catalitzador. Això pot succeir quan en el transcurs d'una reacció fotocatalítica es genera un o diversos intermedis de reacció. En aquest cas, la isoterma de Langmuir s'expressa de la següent manera:

$$\theta_i = \frac{K_{iads} \cdot C_i}{1 + \sum_i K_{iads} \cdot C_i} \quad [1.6]$$

on el terme (i) es refereix a cada una de les espècies adsorbides sobre el catalitzador.

Per bé que el model de L-H es compleix en moltes ocasions, en d'altres no és aplicable degut a què la superfície del semiconductor no és uniforme des d'un punt de vista energètic ⁽⁹⁵⁾. Per exemple, l'adsorció d'espècies responsables d'enverinar la superfície del catalitzador poden reduir-ne l'activitat perquè estan ocupant una fracció de la monocapa. Per aquest motiu existeixen altres isoterms que poden aplicar-se quan el sistema no s'ajusta a la de Langmuir. Per exemple, les isoterms de Freundlich i de Temkin provenen de la isoterma de Langmuir però considerant l'heterogeneïtat de la superfície ⁽³⁶⁾.

Assumint una cinètica de primer ordre, la velocitat de reacció serà proporcional al grau de recobriment. Aleshores es compleix:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k\theta = \frac{kK'C}{1+K'C} \quad [1.7]$$

on k és la constant aparent de la velocitat de la reacció que es produeix en la superfície del semiconductor i K' és la constant d'adsorció.

Pel que fa a reaccions on intervien més d'una espècie, el model de L-H també contempla la competició entre dues o més espècies per un lloc d'adsorció, amb la següent equació:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k\theta = \frac{kK'C}{1+K'C+\sum K'_i C_i} \quad [1.8]$$

on (i) és una espècie que competeix amb altres per poder adsorbir-se i degradar-se.

1.6 Avantatges i inconvenients de la fotocatàlisi en fase gas

En la taula 1.1 es recull un llistat dels avantatges i inconvenients de la fotocatàlisi en fase gas en relació amb altres mètodes de tractament.

Taula 1.1: Avantatges i inconvenients de la fotocatalisi en fase gas respecte altres mètodes

AVANTATGES
1- Alta resistència a compostos tòxics respecte als tractaments de tipus biològic.
2- Àmplia àrea d'aplicació.
3- Tractament de contaminants a baixes concentracions.
4- Generalment elimina compostos recalcitrants.
5- En molts casos, el consum d'energia és inferior a altres procediments (reducció de costos i millora ambiental).
6- Procediment senzill i no selectiu.
INCONVENIENTS
1- Limitació en la possibilitat d'escollir entre diversos fotocatalitzadors segons la seva efectivitat.
2- Baix rendiment quàntic.
3- Rapidesa en la recombinació dels portadors de càrrega (e^-/h^+).
4- Desactivació del catalitzador.

A continuació s'explicaran cada un dels punts exposats a la taula 1.1. Pel que fa als avantatges es té:

- 1- Alta resistència a compostos tòxics:** alguns compostos que són tòxics per diversos mètodes de tractament, especialment els tractaments de tipus biològic, poden ser substrats susceptibles de ser oxidats en la superfície de fotocatalitzadors com: TiO_2 , ZnO i Fe_2O_3 .
- 2- Àmplia àrea d'aplicació:** a través de les publicacions dels darrers vint anys s'ha demostrat que amb la fotocatalisi heterogènia poden eliminar-se contaminants altament tòxics (orgànics, inorgànics i biològics) presents en el medi aquós i gasós ^(8, 15, 18-26). Recentment, s'han desenvolupat materials autonetejables que contenen una capa molt fina de TiO_2 i s'apliquen a les finestres d'edificis, els vidres dels cotxes, les llums de tràfic i senyals reflectors ^(111, 112).
- 3- Tractament de contaminants en baixes concentracions:** la fotocatalisi permet eliminar contaminants que es troben a nivells de ppmv. Per exemple, els contaminants que es troben en les atmosferes interiors d'edificis ⁽⁹⁶⁻¹⁰²⁾, la desinfecció de les atmosferes que contenen microorganismes ^(8, 23, 24, 104-107), l'eliminació de males olors ⁽¹⁰⁸⁻¹¹⁰⁾ i el tractament de sòls contaminats ^(25, 26).

- 4- Eliminació de compostos recalcitrants:** alguns estudis ⁽⁶³⁻⁶⁵⁾ demostren que a través de la fotocàtlisi s'aconsegueix la mineralització total de compostos recalcitrants que per altres procediments no s'ha aconseguit eliminar-los. Com a conseqüència, generalment no es formen subproductes de reacció, i en el cas de generar-se'n es troben en concentracions molt baixes.
- 5- Menor consum energètic que altres processos:** un estudi elaborat per Miller et. al. ⁽⁶⁶⁾ demostra que la fotocàtlisi heterogènia en fase gas pot ser econòmicament més favorable que la incineració i l'adsorció amb carbó actiu quan es tracta d'oxidar contaminants que es troben en baixes concentracions i amb un valor d'humitat relativa del 60 %.
- 6- Procediment senzill i no selectiu:** un dels principals avantatges de la fotocàtlisi és la seva poca selectivitat i per tant pot oxidar una gran varietat de contaminants no biodegradables que estiguin presents en el medi gasós amb altres contaminants. A més, pot operar en condicions de temperatura i pressió ambiental i l'oxidant pot ser l'oxigen atmosfèric.

Pel que fa als inconvenients tenim:

- 1- El ventall de fotocatalitzadors molt efectius és baix:** fins avui el TiO_2 és l'únic semiconductor que ha demostrat tenir una elevada activitat fotocatalítica per compostos orgànics i inorgànics a més de ser fotoestable. Altres semiconductors han demostrat tenir poca activitat fotocatalítica, problemes d'inestabilitat degut a la fotocorrosió, o bé tenen valors d'energia de BP massa grans o massa petits. Per aquest motiu, a l'apartat 3.2 s'estudien diversos materials semiconductors amb l'objectiu d'ampliar el ventall de fotocatalitzadors efectius.
- 2- Baix rendiment quàntic:** l'eficiència d'un procés fotocatalític es mesura mitjançant el rendiment quàntic, que és el nombre de processos reactius que tenen lloc per fotó absorbit pel fotocatalitzador. Per tant, quan el rendiment quàntic és baix ens determina una disminució de l'eficiència global de la reacció, això comporta l'exigència d'il·luminar durant més temps el semiconductor, o fer un ús més extensiu d'aquest incrementant la superfície

il·luminada, a fi d'assolir la mineralització total dels contaminants que es volen degradar. Aquest inconvenient es deu a què en un sistema heterogeni existeix dispersió de la llum i només un petit percentatge del total de fotons emesos són absorbits pel semiconductor.

3- Recombinació dels portadors de càrrega: quan això succeeix també disminueix l'eficiència de la reacció fotocatalítica. Aquest procés competeix amb el de transferència de càrregues cap a les espècies adsorbides sobre el semiconductor. La recombinació pot tenir lloc a l'interior de la partícula o bé a la seva superfície amb l'alliberament de calor. Aquest fenomen és perjudicial perquè impedeix que els electrons i forats que es recombinen estiguin disponibles per a dur a terme les reaccions d'oxidació i reducció de les espècies adsorbides en el semiconductor.

4- Desactivació del catalitzador: a l'apartat 3.4.4 es farà un estudi detallat de la desactivació de dos catalitzadors i possibles tractaments per a regenerar-los un cop desactivats. La desactivació del catalitzador és un inconvenient que té lloc durant la fotocatalisi en fase gas. Diverses investigacions han demostrat la desactivació de catalitzadors a partir d'una àmplia varietat de compostos: butanol, toluè, o-xilè, pirrol, piridina, propilamina, dietilamina i sulfur de dimetil (14,97,109,125-128).

La velocitat en què es pot desactivar un catalitzador pot ser un procés ràpid pel qual amb pocs minuts el catalitzador perd bona part de la seva activitat. No obstant, la desactivació també pot ser un procés lent on el catalitzador pot anar funcionant de manera efectiva durant molt de temps, però a mesura que es va reutilitzant sí que té lloc una pèrdua gradual d'activitat. Per tant, la velocitat en què es desactiva un catalitzador depèn fortament de l'estructura del reactant.

El concepte de la desactivació del catalitzador engloba un ampli conjunt de transformacions físiques o químiques que es produeixen durant la reacció i que provoquen la modificació de l'activitat del catalitzador ⁽³⁴⁾. Bàsicament, la desactivació del catalitzador pot ser deguda a un *procés d'envelliment* o *sinterització* de les fases actives; a un *embrutiment* de la superfície del

catalitzador, o bé a un *enverinament* del catalitzador. Aquests tres tipus de processos no són excloents entre ells. De fet, la pèrdua d'activitat d'un catalitzador pot ser conseqüència de la combinació dels tres processos. Per altra part, aquesta pèrdua d'activitat en alguns casos pot ser reversible i en d'altres irreversible.

Quan es parla d'enverinament del catalitzador, es fa referència a la presència de molècules que s'adsorbeixen químicament sobre la superfície del catalitzador provocant-ne la desactivació de manera irreversible⁽³⁴⁾. La pèrdua d'activitat fotocatalítica per enverinament va augmentant a mesura que es diposita, sobre la superfície del catalitzador, l'espècie "enverinadora". Els responsables de la desactivació poden ser intermedis o productes de reacció, o de vegades, impureses que conté el flux gasós. Alguns autors han estudiat l'efecte de l'enverinament mitjançant la deposició d'heteroàtoms sobre la superfície del catalitzador^(13,97, 116,118,129).

La desactivació del catalitzador per envelliment o sinterització és degut als processos de degradació de l'estructura del catalitzador⁽³⁴⁾. Per exemple, si durant una reacció el catalitzador se sotmet a temperatures elevades, pot succeir que perdi porositat o bé que es redueixi la S_{esp} o que tingui lloc la deshidroxilació progressiva de la superfície del catalitzador^(13,109, 125, 126,129).

Finalment, la desactivació del catalitzador per embrutiment té lloc quan s'adsorbeixen dipòsits de carboni, sobre la seva superfície, bloquejant bona part dels centres actius del catalitzador. Aquests dipòsits de carboni provenen dels reactius i productes de la reacció^(13,14,127,131,132).

Cal tenir en compte que la desactivació de catalitzadors suposa un inconvenient en el procés, ja que independentment del fenomen que provoca la desactivació del catalitzador, en tots els casos el que s'observa és una pèrdua de l'activitat fotocatalítica.

1.7 Millora del rendiment d'un procés fotocatalític

En l'anterior punt s'han vist les limitacions de la fotocàlisi en fase gas, no obstant, aquests inconvenients poden ser superats mitjançant diverses estratègies que es poden englobar en dos grups. El primer grup, correspon als tractaments que es poden fer al semiconductor per a millorar-ne el seu rendiment, per exemple: l'ús de semiconductors acoblats, l'ús de sistemes híbrids, el dopatge de semiconductors, la utilització de partícules semiconductoras de mida extremadament petita (sistemes nanoestructurats) dipositades sobre una superfície o bé el pretractament de semiconductors abans d'iniciar un experiment de fotocàlisi. Pel que fa al segon grup d'estratègies, aquest engloba els paràmetres que poden millorar el rendiment de la fotocàlisi, com per exemple, la presència o absència d'aigua en el reactor, o desenvolupar el procés fotocatalític sota condicions de temperatura alta.

Tot seguit s'explicaran més detalladament els diferents tractaments i paràmetres que poden millorar el rendiment de la fotocàlisi.

i) Sistemes híbrids i semiconductors acoplats :

Una manera d'incrementar l'eficiència d'un procés fotocatalític és afavorir la separació de les càrregues fotogenerades i estendre la resposta en irradiacions menys energètiques. Això es pot aconseguir mitjançant la combinació d'un semiconductor fotoactiu amb un adsorbent, o bé, l'acoplament de dos semiconductors diferents.

En l'estudi d'un sistema híbrid (adsorbent-semiconductor, per ex.: $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$; $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$; Carbó actiu/ TiO_2) ⁽⁶⁷⁻⁷⁰⁾ s'han observat una sèrie d'avantatges: 1) Si l'adsorbent i el semiconductor estan íntimament contactats, s'aconsegueix concentrar ràpidament el contaminant al voltant del catalitzador. 2) A mesura que es van oxidant els compostos orgànics sobre la superfície del semiconductor, els intermedis que es poden generar són adsorbits i posteriorment oxidats. Així, si l'intermedi generat és altament tòxic, amb aquest sistema s'aconsegueix que no sigui alliberat al medi gasós, i per tant, s'està prevenint una contaminació secundària originada pels intermedis de reacció. En general, aquests sistemes híbrids han demostrat tenir força activitat fotocatalítica per a la destrucció de contaminants ⁽⁶⁷⁻⁷⁰⁾.

Respecte als semiconductors acoplats, la figura 1.9 és una representació esquemàtica de la fotoexcitació d'un sistema acoplat constituït per dos semiconductors diferents. En aquest cas, el resultat d'assolir una eficient separació de càrregues és degut a la transferència d'electrons i forats d'un semiconductor cap a l'altre. Quan els dos semiconductors estan il·luminats, els electrons s'acumulen a la part més baixa de la BC d'un dels semiconductors, mentre que els forats s'acumulen a la BV de l'altre semiconductor ⁽⁷¹⁾, conseqüentment, les reaccions d'oxidació tenen lloc en un semiconductor mentre que les de reducció es produeixen en l'altra semiconductor. Aquest procés de separació de càrregues és molt ràpid i l'eficiència de l'oxidació i reducció del substrat adsorbit s'incrementa remarcablement.

S'han estudiat diversos sistemes de semiconductors acoplats tant en fase gas com en fase aquosa ⁽⁷¹⁻⁷⁶⁾. La següent figura mostra el cas concret del sistema: $\text{TiO}_2\text{-CdS}$.

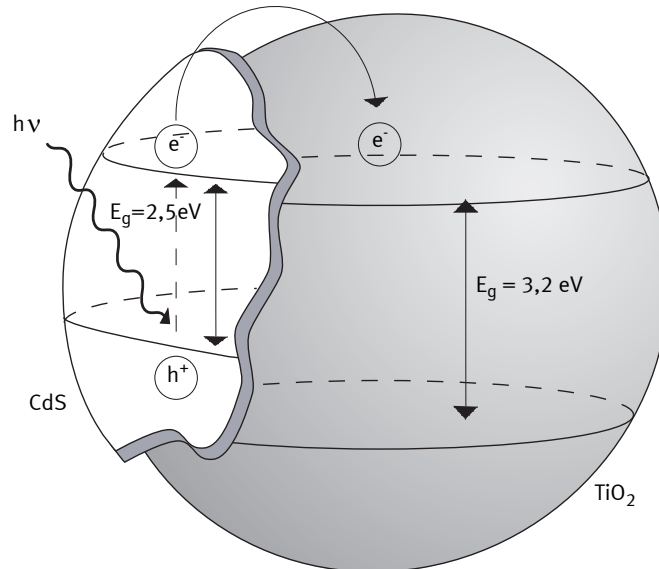


Figura 1.9: Fotoexcitació del semiconductor acoplat $\text{TiO}_2\text{-CdS}$.

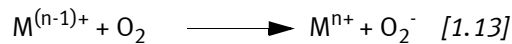
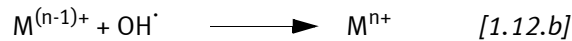
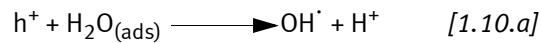
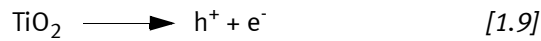
Segons l'anterior figura, quan incideix el feix de llum amb $\lambda = 496 \text{ nm}$ no hi ha suficient energia per a excitar el TiO_2 , no obstant, la partícula de CdS sí que absorbeix aquesta radiació creant parells d' e^-/h^+ . L'acoplament energètic d'aquests dos semiconductors fa possible la transferència electrònica de la partícula de CdS a la de TiO_2 gràcies a la posició relativa de les seves bandes energètiques. El resultat és l'aprofitament de llum menys energètica i l'increment de l'efectivitat de la separació de les càrregues fotogenerades. Es pot veure com l'electró s'acumula a la BC del TiO_2 , mentre que el forat ho fa a la BV del CdS.

ii) **Semiconductors dopats:**

El dopatge d'un semiconductor és una estratègia per a millorar la fotocatalisi en dos aspectes. Per una part, el dopatge pot fer-se amb l'objectiu de desplaçar el límit d'absorció de la BP cap al vermell, i per tant, incrementar l'activitat fotocatalítica en la regió del visible. Per altra part, amb el dopatge de catalitzadors es busca incrementar l'activitat fotocatalítica reduint la recombinació de forats i electrons que es generen durant la fotocatalisi.

La fotoreactivitat del sistema és funció de la naturalesa, concentració, distribució del dopant i mètode en què és preparat ^(77, 134, 135). Quan la concentració del metall

de transició és petita té lloc un efecte positiu en el semiconductor, mentre que en altes concentracions la presència del dopant esdevé desfavorable pel procés fotocatalític ⁽⁷⁸⁾. Les següents reaccions justifiquen perquè la presència d'elevades concentracions d'un dopant pot ser desfavorable ^(78, 133):



on M^{n+} representa un metall de transició (ex.: Cu^{2+} , Fe^{3+}) dopant el TiO_2 . Un cop generats els portadors de càrrega (reacció 1.9) és molt important que tingui lloc l'oxidació de l'aigua o d'anions hidròxid (OH^-), adsorbits en el catalitzador, perquè tingui lloc la generació de radicals OH^\cdot , una de les espècies més oxidants (reaccions 1.10.a i 1.10.b). Segons la reacció (1.11), els metalls de transició poden atrapar els electrons a la superfície del semiconductor, prevenint que es recombinin amb els forats fotogenerats i afavorint la formació de radicals hidroxil (OH^\cdot) mitjançant les reaccions 1.10.a i 1.10.b. No obstant, quan el metall es troba en altes concentracions, l'efecte negatiu que s'ha observat s'atribueix a l'oxidació del metall reduït per l'acció dels radicals OH^\cdot o pels forats fotogenerats (reaccions 1.12), produint-se una competència amb les reaccions 1.10.a i 1.10.b. ⁽⁷⁸⁾. Donat que per a concentracions elevades del metall de transició, les reaccions 1.12 es veuen més afavorides que les reaccions 1.10, la principal conseqüència que se'n deriva és que es redueix la generació de radicals hidroxil.

Des d'un punt de vista químic, dopar el TiO_2 amb ions de Fe^{3+} o Cu^{2+} equival a

la introducció de llocs defectuosos, com ara el Ti^{3+} , en la xarxa del semiconductor on la oxidació de les espècies de Ti^{3+} és cinèticament ràpida ^(38, 79); en canvi, el dopatge amb Cr^{3+} crea llocs amb els que s'incrementa la recombinació d' e^-/h^+ ⁽⁸⁰⁾. La diferent fotoactivitat que tenen el Fe^{3+}/TiO_2 i el Cr^{3+}/TiO_2 rau en les diferents longituds de difusió dels portadors minoritaris: la longitud de difusió pel TiO_2 és $1 \mu m$, pel dopatge Cr^{3+}/TiO_2 és $0,2 \mu m$ i pel Fe^{3+}/TiO_2 és $2 \mu m$ ⁽⁸¹⁾. Segons aquestes dades, la recombinació dels portadors de càrrega pel Cr^{3+}/TiO_2 és més eficient que en els altres dos sistemes.

iii) **Semiconductors nanoestructurats:**

L'eficiència dels processos fotocatalítics pot ser millorada quan el semiconductor està nanoestructurat. Quan es treballa amb un semiconductor en pols (ex.: TiO_2 DP25), la llum apart d'absorbir-se, també és dispersada i reflectida, fet que comporta una disminució del rendiment quàntic. La dispersió i reflexió que té un semiconductor nanoestructurat és molt menor que si es treballa amb el mateix però macroestructurat ⁽²⁹⁾. Conseqüentment, treballant amb els semiconductors nanoestructurats s'aconsegueix aprofitar bona part o inclús tota la radiació incident.

Que s'assoleixin majors rendiments quàntics amb estructures nanocristal·lines, és gràcies a les seves dimensions (el radi de la partícula és aproximadament de 10 nm com a màxim ⁽⁵⁰⁾), que permeten que la difusió cap a la superfície dels electrons i forats fotogenerats sigui de l'ordre de pocs piconsegons; generalment, aquest procés es considera més ràpid que la recombinació dels portadors a l'interior del semiconductor (la recombinació normalment té lloc en menys de 10 ns pel TiO_2 ⁽⁵⁰⁾).

En el cas de les partícules nanoestructurades, la mida del semiconductor és comparable a la longitud d'ona de De Broglie dels portadors de càrrega en el semiconductor. Per a les estructures nanocristal·lines, la funció d'ona dels portadors de càrrega es propaga per tot el semiconductor, d'aquesta manera els portadors no necessiten difondre's per a reaccionar amb les espècies adsorbides a la superfície i es poden arribar a assolir rendiments quàntics propers a la unitat. Per tant, no experimenten la deslocalització a través de la BV i la BC que hi ha en el sinus d'un semiconductor d'estructura macrocristal·lina ⁽²⁹⁾.

iv) Pretractament de semiconductors:

Una altra possibilitat per a millorar l'eficiència del procés fotocatalític és realitzar un pretractament del semiconductor.

Berman i Dong ⁽⁸²⁾ van ser els primers en observar que la presència del tricloretilè (TCE) millorava el rendiment de la fotocatalisi pels contaminants iso-octà, clorur de metilè i cloroform. Posteriorment, altres autors ^(83, 85) van demostrar el mateix pel toluè, etilbenzè, xilè, 2-butanona i 1,4-dioxà. Sauer et al. ⁽⁸⁴⁾ van observar que aquesta millora del procés fotocatalític és també possible utilitzant el perclorètilè i el triclorpropè enlloc del TCE. Sembla ser que en absència dels radicals clor (provinents del TCE) hi ha diversos centres actius (OH^\cdot , h^+ , O , O^{2-}), sobre la superfície del catalitzador, on es pot iniciar el mecanisme de reacció. En canvi, quan la superfície del catalitzador conté Cl^\cdot , aquests esdevenen les principals espècies actives a la superfície del TiO_2 , i per tant, són els principals iniciadors dels compostos adsorbits en el catalitzador ⁽⁸⁵⁾.

Malgrat millorar el rendiment de la reacció amb la presència del TCE, el propi TCE és un compost perillós i nociu. A més, determinats contaminants poden adsorbir-se tan fortament a la superfície del TiO_2 que fan que l'adsorció del TCE sigui molt dèbil i conseqüentment no puguin generar-se fotocatalíticament radicals de clor ⁽⁸⁵⁾. Per això s'ha probat un mètode alternatiu que és el pretractament del TiO_2 amb HCl, a fi de preclorar la superfície del catalitzador per incrementar el rendiment de la reacció sense la necessitat d'haver de recórrer a l'ús del TCE. D'Hennezel et al. ⁽⁸⁶⁾ van observar que amb aquest pretractament s'aconsegueix millorar l'eliminació dels compostos aromàtics del medi gasós.

El fet d'introduir clorurs en la superfície del catalitzador permet que en il·luminar-lo, els clorurs es converteixen en radicals de clor, els quals intervenen en la descomposició oxidativa d'alguns compostos orgànics a través d'un mecanisme particular de reacció. Segons d'Hennezel et al. ^(85,86) la reacció de Cl^\cdot amb compostos orgànics és més ràpida que amb radicals hidroxil (OH^\cdot).

Posteriorment, Lewandowski et al. ⁽⁸⁷⁾ van observar que la presència de clorurs, en el pretractament del catalitzador, no és suficient per a produir un increment de l'activitat fotocatalítica i suggereixen que part d'aquest increment és deu a la presència de protons. A més, també van estudiar el pretractament del catalitzador amb sals de clorur (ex.: NaCl i KCl) però en aquest cas van observar que el pretractament no millorava el rendiment de la fotocatalisi.

Altres autors han estudiat la influència que té pretractar un catalitzador sotmetent-lo a diferents temperatures de calcinació ^(137,138). Altres, han observat que només preil·luminant el catalitzador s'aconsegueix millorar la seva activitat fotocatalítica ⁽¹³⁹⁾.

v) Efecte de la temperatura

Els canvis de temperatura durant una reacció afecten de forma significativa els equilibris d'adsorció i desorció dels reactius i dels productes. Els estudis realitzats sobre processos fotocatalítics amb el TiO₂ semblen demostrar que l'efecte de la temperatura en la cinètica de la reacció depèn molt del compost orgànic que es vol oxidar i de les condicions experimentals. Així, Pichat et al. ⁽¹¹³⁾ van observar que la conversió del propè disminueix en incrementar la temperatura. En canvi, Obee et al. ⁽¹¹⁴⁾ constaten que la taxa d'oxidació del toluè augmenta amb la temperatura.

Altres grups han estudiat el paper de la temperatura quan el semiconductor està dopat o bé és un semiconductor mixt. En aquest sentit, l'addició d'un metall pot produir una reacció termocatalítica paral·lela a la fotocatalítica. En aquest cas, diversos grups ^(115, 116) han estudiat l'oxidació fotocatalítica de compostos orgànics a diferents temperatures i utilitzant Pt/TiO₂ i TiO₂ com a catalitzador. En general, s'observa que la presència de Pt incrementa la cinètica de la reacció amb la temperatura, degut a un efecte sinèrgic atribuït a la interacció entre oxidacions fotocatalítiques i termocatalítiques.

vi) Efecte del vapor d'aigua

El contingut de vapor d'aigua en un efluent gasós té diferents efectes sobre l'eficiència d'un procés fotocatalític, segons el tipus de reacció que es consideri. En fase gas, l'oxidació de compostos pot tenir lloc perquè el contaminant, adsorbit

sobre la superfície del semiconductor, atrapa els forats fotogenerats o bé, de manera indirecta, a través de la reacció amb radicals OH[·] formats per oxidació de les molècules d'aigua adsorbides que es troben en equilibri amb vapor d'aigua. Alguns autors han observat que l'increment de la humitat relativa en l'efluent gasós suposa una millora en la cinètica del procés fotocatalític. Però també han observat que un alt contingut de vapor d'aigua pot inhibir el procés d'oxidació perquè té lloc una competència pels llocs de superfície activa del catalitzador entre el contaminant i el vapor d'aigua ^(114, 117). No obstant, altres autors han observat que la presència de vapor d'aigua a la superfície del catalitzador suposa sempre un decreixement de la cinètica de les reaccions ⁽¹¹⁸⁾.

1.8 Objectius

L'objectiu global del present treball se centra en l'anàlisi cinètica de la degradació fotocatalítica de l'etanol i els seus intermedis de reacció. A partir d'aquest estudi, el que es pretén és tractar de millorar alguns aspectes limitants que té la fotocatalisi en fase gas.

En aquest sentit, s'ha dut a terme la recerca de nous materials fotocatalitzadors (dopats, sistemes híbrids, pretractats, nanoestructurats, ...) donat que avui en dia, el ventall de semiconductors disponibles, que siguin efectius, és encara força reduït.

Per altra part, un dels principals inconvenients de la fotocatalisi en fase gas és la desactivació dels catalitzadors. Per aquest motiu, en aquesta tesi s'estudia la desactivació de dos catalitzadors; un de comercial, el TiO_2 (Degussa P25), i l'altre preparat al laboratori el sistema híbrid, $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1). Un cop desactivats s'ha estudiat diferents formes de regenerar aquests catalitzadors amb l'objectiu de recuperar llur activitat fotocatalítica.

1.9 Referències

- 1• EPA, 1987, “*Total Exposure Assessment Methodology (TEAM) Study*”, Report 600/6-87/002a, Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- 2• ASHRAE 1997. *Fundamental Handbook*. Chapter 12. American Society of Heating, Refrigerating and Air Conditioning Engineers. Atlanta, G.A.
- 3• Harrison, P.T.C. “Health Effects of Indoor Air Pollutants”, *Royal Society of Chemistry*, Vol. 10 (1998).
- 4• Miguel, A.; De Aquino, F.; Cardoso, J.; Vasconcellos, P.; Pereira, A.; Marquez, K.; *Environ. Sci. Technol.*, 29, 338 (1995).
- 5• Bueno, J.; Sastre, M.; Lavin, A.G. *Contaminación e ingeniería ambiental*. Vol II. Contaminación Atmosférica. FICYT (1997).
- 6• ASHRAE 1997. *Fundamental Handbook*. Chapter 9. American Society of Heating, Refrigerating and Air Conditioning Engineers. Atlanta, G.A.
- 7• Brickus, L.; Cardoso, J.; De Aquino F.; *Environ. Sci. Technol.*, 32, 3485 (1998).
- 8• Goswami, D.Y.; Trivedi, D.; Block, S.; *Solar Engineering*, Vol. 1, ASME (1995).
- 9• Maroni M.; Seifert B.; Lindvall T. *Indoor Air Quality: A comprehensive Reference book*. Vol. 3 Elsevier (1995) .
- 10• Anderson, M.; Zeltner, W.; Fu, X.; Tompkins, D.; *Annual Meeting of the Air and Waste Management Association*. Nashville, T.N. (1996).
- 11• Canela, M.; Alberici, R.; Sofia, R.; Eberlin, M.; Jardim, W.; *Environ. Sci. Technol.*, 33, 2788 (1999).
- 12• Pichat, P.; Disdier, J.; Hoang-Vang, C.; Mas, D.; Goutailler, G.; Gaysse, C.; *Catal. Today*, 63, 363 (2000).
- 13• Alberici, R.; Jardim, W.; *Appl. Catal. B: Environ.*, 14, 55 (1997).
- 14• Peral, J.; Ollis, D.; *J. Catal.*, 136, 554 (1992).
- 15• Jacoby, W.; Blake, D.; Fennell, J.; Boulter, J.; Vargo, L.; George, M.; Dolberg, S.; *Air & Waste Manage. Assoc.*, 46, 891 (1996).
- 16• Glaze, W.; Kang, J.; Chapin, D.; *Ozone Sci. Eng.*, 9, 335 (1987).

- 17• Domènech, X.; Jardim, W. F.; Litter, M. I.; *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*. CYTED. 3 (2001).
- 18• Bahnemann, D.; *Environ. Photochemistry*, vol. 2, ed. P. Boule, Berlin, Germany: Springer. 285 (1999).
- 19• Fujishima, A.; Shinoka, F.; *J. Adv. Sci*, 9 (3-4), 192 (1997).
- 20• Pozzo, R.; Baltanas, M.; Cassano, A.; *Catal. Today*, 39 (3), 219 (1997).
- 21• Yamashita, M.; Masao, A.; Masako, S.; *Kogyo Zairyo*, 46 (5), 114 (1998).
- 22• Goswami, D.; Trivedi, D.; Block, S.; *J. Sol. Energy Eng.* 119 (1), 92 (1997).
- 23• Jacoby, W.; Pin-Ching, M.; Wolfrum, E.; Blake, D.; Fennell, J.; *Environ. Sci. Technol.* 32 (17), 2650 (1998).
- 24• Blake, D.; Pin-Ching, M.; Zheng, H.; Wolfrum, Ed.; Huang, J.; Jacoby, W.; *Separation and Purification Methods*, 28 (1), 1 (1999).
- 25• Changrani, R.; Raupp, G.B.; Turchi, C.; *Report PB-99-127920/XAB* (1998).
- 26• Brunet, R.A.H.; Pearcey, R.; Kittrell, J.R.; Macking, G.; Wise, C.A.; *Annual Meeting & Exhibition Proceedings. Air & Waste Management Association, 92nd*, St. Louis, Mo, USA, June 20-24, 4437 (1999).
- 27• Jian Chen; *Advanced oxidation technologies. Photocatalytic treatment of wastewater*. Thesis (1997).
- 28• Morrison, S.; *Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes*. Plenum Press, N.Y. (1980).
- 29• Mills, A.; Le Hunte, S.; *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.*; 108, 1 (1997).
- 30• Candal, R.; Bilmes, S.; Blesa, M.; *Semiconductores con actividad fotocatalítica*. CYTED. 4 (2001).
- 31• Allen, D.; "Photocatalytic oxidation of organic contaminants" in *Process Engineering for Pollution, Control and Waste Minimization*, Wise D., Trantolo D., editors, NY, Marcel Dekker, Inc. (1994).
- 32• Nathan S. L.; "Theory of Semiconductor Materials", in *Photocatalysis Fundamentals and Applications*, Serpone N., Pelizzetti E., editors, NY, John Wiley & Sons. (1989).

- 33• Houge, O. A.; Watson, K. M.; *Chemical Process Principles, Part 3, Kinetics and Catalysis*. Wiley, NY (1947).
- 34• Hill, C. G.; *An Introduction to Chemical Engineering, Kinetics & Reactor Design*. John Wiley & Sons, Inc. (1977).
- 35• Matthews, R.W.; *J. Catal.*; 113, 549 (1988).
- 36• Serpone, N.; Pelizzetti, E.; *Photocatalysis. Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Inc. (1989).
- 37• Adamson, A. W.; *Physical Chemistry of Surfaces*. John Wiley & Sons, Inc. (1990).
- 38• Fox, M.A.; Dulay, M. T.; *Chem. Rev.*, 93, 341 (1993).
- 39• Hiemenz, P.; Rajagopalan, R.; *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. Marcel Dekker, Inc. (1997).
- 40• Masel, R.I.; *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*. Wiley, NY (1996).
- 41• Webster, C. E.; Drago, R. S.; *Micropor. and Mesopor. Materials*, 33, 291 (1999).
- 42• Matthews, R.W.; *J. Catal.*, 113, 549 (1988).
- 43• Anpo, M.; *Surface Photochemistry*. John Wiley & Sons, Inc. (1996).
- 44• Yuan, C. S.; Hsu, B. C.; Wu, J. F.; Hung, C. H.; *Air and Waste Management Association (1999)*.
- 45• Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. T.; *Chem. Rev.*, 95, 735 (1995).
- 46• Micic, O. I.; Zhang, Y.; Cromack, K. R.; Trifunac, A. D.; Thurnauer, M.C.; *J. Phys. Chem.*, 97, 13284 (1993).
- 47• Glaze, W. H.; Kenneke, J. F.; Ferry, J. L.; *Environ. Sci. Technol.*, 27, 177 (1993).
- 48• Ollis, D.F.; Pelizzetti, E.; Serpone, N.; *Environ. Sci. Technol.*, 25, 1522 (1991).
- 49• Anpo, M.; Shima, T.; Kubokawa, Y.; *Chem. Lett.*, 1799 (1985).
- 50• Hoffmann, M.; Martin, S.; Choi, W.; Bahnemann, D.; *Chem. Rev.*, 95, 69 (1995).
- 51• Pehkonen, S.; Siefert, R.; Webb, S.; Hoffmann, M.; *Environ. Sci. Technol.*, 26, 2056 (1993).

- 52• Koretou, Takeshi; Senji, Kaji; *Kogyo Zairyo*, 45 (10), 36 (1997).
- 53• Ku, Y.; Ren-Ming, L.; Kuen-Chyr, L.; *Water Res.*, 30 (11), 2569 (1996).
- 54• Obee, T.; Steve, O. H.; *Environ. Sci. Technol.*, 31 (7), 2034 (1997).
- 55• Tetsuro, N.; Fujishima A.; Sawunyama P.; Hashimoto, K.; *Environ. Sci. Technol.*, 32 (23), 3831 (1998).
- 56• Wang, K.; Hung-Huan, T.; Yung-Hsu, H.; *Appl. Catal. B: Environ.*, 17 (4), 313 (1998).
- 57• Yamazaki-N.; Suzuko; Fu, X.; Anderson, M.; *J. Photochem. Photobiol. A*, 97 (3) 175 (1996).
- 58• Augustynski, J.; *Electrochim. Acta*, 38, 43 (1993).
- 59• Burdett, J.; Hughbands, T; Gordon, J.; Richardson, J.; Smith J.; *J. Am. Chem. Soc.*; 109, 3639 (1987).
- 60• Mills, A.; Sawunyama, P.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 84, 305 (1994).
- 61• Serpone, N.; Sauve, G.; Koch, R.; Tahiri, H.; Pichat, P.; Piccinini, P.; Pelizzetti, E.; Hidaka, H.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*; 94, 191 (1996).
- 62• Tsai, T. Y.; Renard, J.J.; Phillips, R. B.; *Tappi Journal*, 77, 8, 149.
- 63• Tajima, M.; Niwa, M.; Fujii, Y.; Koinuma, Y.; Aizawa, R.; Kushiyama, S.; Kobayashi, S.; Minuzo, K.; Ohuchi, H.; *Applied Catal. B: Environmental*, 12, 263 (1997).
- 64• Noguchi, T.; Fujishima, A.; Hashimoto, K.; Sawunyama, P.; *Environ. Sci. and Technol.*; 32 (23), 3831 (1998).
- 65• Sánchez, B.; Cardona, A.; Romero, M.; Avila, P.; Bahamonde, A.; *Catalysis Today*, 54, 369 (1999).
- 66• Miller, R.; Fox, R.; "Treatment of Organic Contaminants in Air by Photocatalytic Oxidation: A Commercialization Perspective" in *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Ollis, D.F.; Al-Ekabi, H., editors, Elsevier Science Publishers (1993).
- 67• Anderson, C.; Bard, A.; *J. Phys. Chem.B*; 101, 2611 (1997).

- 68• Takeda, N.; Iwata, N.; Torimoto, T.; Yoneyama, H.; *J. Catal.*; 177, 240 (1998).
- 69• Yoneyama, H.; Kanemoto, H.; Takeda, N.; Torimoto, T.; *Z. Phys. Chem.*, 213, 43 (1999).
- 70• Yoneyama, H.; Torimoto, T.; *Catal. Today*, 58, 133, (2000).
- 71• Serpone, N.; Maruthamuthu, P.; Pichat, P.; Pelizzetti, E.; Hidaka, H.; *J. Photochem. Photobiol. A*, 85, 247 (1995).
- 72• Vinodgopal, K.; Kamat, P.; *Environ. Sci. Technol.*, 29, 841, (1995).
- 73• Kumar, A.; Jain, A. K.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 165 (1-2), 265 (2001).
- 74• Liu, D.; Kamat, P.; *J. Electroanal. Chem.*, 347, 451 (1993).
- 75• Di Paola, A.; Palmisano, L.; Venezia, A.; Augugliaro, V.; *J. Phys. Chem. B.*, 103 (39), 8236 (1999).
- 76• Ranjit, K.; Viswanathan, B.; *J. Chem., Sect. A: Inorg., Bio-inorg., Phys., Theor. Anal. Chem.*, 35A (5), 351 (1996).
- 77• Choi, W.; Termin, A.; Hoffmann, M.; *J. Phys. Chem.*, 98, 13669 (1994).
- 78• Butler, E.; Davis, A.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 70, 273 (1993).
- 79• Grätzel, M.; Howe, R.; *J. Phys. Chem.*, 94, 2566 (1990).
- 80• Herrmann, J.-M.; Disdier, J.; Pichat, P.; *Chem. Phys. Lett.*, 108, 618 (1984).
- 81• Maruska, H. P.; Ghosh, A. K.; *Sol. Energy Mater.*, 1, 237 (1979).
- 82• Berman, E.; Dong, J.; in "The Third International Symposium Chemical Oxidation: Technology for the Nineties". Eckenfelder, W. E.; Bowers, A. R.; Roth, J. A., Eds., Technomic Publishers, Chicago (1993).
- 83• Luo, Y.; Ollis, D.F.; *J. Catal.*, 163, 1 (1996).
- 84• Sauer, M.; Hale, M.; Ollis, D.F.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 88, 169 (1995).
- 85• d'Hennezel, O.; Ollis, D.F.; *J. Catal.*, 167, 118 (1997).
- 86• d'Hennezel, O.; *Surface Prechlorination of Anatase TiO₂ for Enhanced Photocatalytic Oxidation of Toluene and n-Hexane*. Thesis, NCSU (1998).

- 87• Lewandowski, M.; Ollis, D.F.; *J. of Adv. Oxid. Technol.*, 5 (1), 33 (2002).
- 88• Al-Sayyed, G.; D'Oliveira, J.; Pichat, P.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 58, 99 (1991).
- 89• Terzian, R.; Serpone, N.; Minero, C.; Pelizzetti, E.; *J. Catal.*, 128, 352 (1991).
- 90• Ollis, D.; Pelizzetti, E.; Serpone, N., in *Photocatalysis*, Serpone, N.; Pelizzetti, E., Eds.; Wiley Interscience: NY, 603 (1989).
- 91• Sauer, M.; Ollis, D.; *J. Catal.*, 158, 570 (1996).
- 92• Nimlos, M.; Wolfrum, E.; Brewer, M.; Fennell, J.; Bintner, G.; *Environ. Sci. Technol.*, 30, 3102 (1996).
- 93• Zhang, H.; Penn, R. L.; Hamers, R.; Banfield J.; *J. Phys. Chem. B*, 103, 4656 (1999).
- 94• Sauer, M.; Ollis, D.; *J. Catal.*, 149, 81 (1994).
- 95• Taylor, H.S.; *Proc. Roy. Soc.*, A108, 105 (1925).
- 96• Park, D.R.; Zhang, J.; Ikeue, K.; Yamashita, H.; Anpo, M.; *J. Catal.*, 185 (1), 114 (1999).
- 97• Peral, J.; Ollis, D.; *J. Molec. Catal.*, 115, 347 (1997).
- 98• Peral, J.; Domènech, X.; Ollis, D.; *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 70, 117 (1997).
- 99• Sánchez, B.; Cardona, A.; Romero, M.; *CYTED Subprog.*, V, 73 (1998).
- 100• Sánchez, B.; Cardona, A.; Ávila, P.; *V Congreso Nac. de M.A*, P. Cong. y Exp. Madrid (2000).
- 101• Goswami, T. K.; Hingorani, H.; Greist, H.; Goswami, D. Y.; Block, S.; *J. Adv. Oxid. Technol.*, 4 (2), 185 (1999).
- 102• Murata, Yoshihiko; *J. Soc. Inorg. Mater. Jpn.*, 284, 50 (2000).
- 103• Kemme, M.; Lateulere, M.; Maloney, S.; *Report. AD-A-367284/XAB*; CERL-TR-99/71 (1999).
- 104• Fujishima, A.; *Kokin Kokabizai No Kensa Hyokaho to Seihin Sekkei*, 239, Tokyo, Japan: Enu, Ti, Esu, 1997.

- 105• Saito, Toshiyuki; Toshihiko, Koga; *Trends. Photochem. Photobiol.*, 4, 79 (1997).
- 106• Fujishima, A.; Hashimoto, K.; Watanabe, T.; *Photocatalysis. Fundamentals and Appl.* BKC, Inc., 24 (1999).
- 107• Horie, Y.; Taya, M.; Tone, S.; *J. Chem. Eng. of Japan*, 31 (4), 577 (1998).
- 108• Canela, M.; Alberici, R.; Jardim, W.; *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.*, 112, 73 (1998).
- 109• Huang, A.; Cao, L.; Chen, J.; Spiess, F.; Suib, S.; Obee, T.; Hay, S.; Freihaut, J.; *J. Catal.*, 188 (1), 40 (1999).
- 110• Suzuki, K.; Satoh, S.; Yoshida, T.; *Oenki Kagaku*, 59, 521 (1999).
- 111• Herrmann, J.; *Appl. Catal. B: Environ.*, 17 (3), N7 (1998).
- 112• Fujishima, A.; *Taiyo Enerugi*, 26 (2), 2 (2000).
- 113• Pichat, P.; Herrman, J.; Disdler, J.; Mozzanega, M.; *J. Phys. Chem.*, 83, 3122 (1979).
- 114• Obee, T.; Brown, R.; *Environ. Sci. Technol.*, 29, 1223 (1995).
- 115• Fu, X.; Zeltner, W.; Anderson, M.; *Appl. Catal. B: Environ.*, 6, 209 (1995).
- 116• Falconer, J.; Kimberley, A.; *J. Catalysis*, 179, 171 (1998).
- 117• Zorn, M.; Tompkins, D.; Zeltner, W.; Anderson, M.; *Appl. Catal. B: Environ.*, 23, 1 (1999).
- 118• Pilkenton, S.; Hwang, S.; Raftery, D.; *J. Phys. Chem. B.*, 103, 11152 (1999).
- 119• Martin, S.; Herrmann, H.; Choi, W.; Hoffmann, M.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 90, 3315 (1994).
- 120• Bickley, R.; González-Carreño, T.; Lees, J.; Palmisano, L.; Tilley, R.; *J. Solid State Chem.*, 92, 178 (1991).
- 121• Sclafani, A.; Palmisano, L.; Schiavello, M.; *J. Phys. Chem.*, 94, 829 (1990).
- 122• Sopyan, L.; Watanabe, M.; Murasawa, S.; Hashimoto, K.; Fujishima, A.; *Chemistry Letters*, 69-70 (1996).

- 123• Abe, R.; Sayama, K.; Domen, K.; Arakawa, H.; *Chem. Phys. Letters*, 344, 339 (2001).
- 124• Ohtani, B.; Ogawa, Y.; Nishimoto, S.; *J. Phys. Chem. B*, 101, 3746 (1997).
- 125• Augugliaro, V.; Coluccia, S.; Loddo, V.; Marchese, L.; Martra, G.; Palmisano, L.; Schiavello, M.; *Appl. Catal. B: Environ.*, 20, 15 (1999).
- 126• Méndez, R.; Cardona, N.; *Catal. Today*, 58, 133 (2000).
- 127• Maira, A.; Yeung, K.; Soria, J.; Coronado, J.; Belver, C.; Lee, C.; Augugliaro, V.; *Appl. Catal. B: Environ.*, 29, 327 (2001).
- 128• Alberici, R.; Canela, M.; Eberlin, M.; Jardim, W.; *Appl. Catal. B: Environ.*, 30, 389 (2001).
- 129• Vorontsov, A.; Savinov, E.; Davydov, L.; Smirniotis, P.; *Appl. Catal. B: Environ.*, 32, 11 (2001)
- 130• Ameen, M.; Raupp, G.; *J. Catal.*, 184, 112 (1999).
- 131• Cao, L.; Gao, Z.; Suib, S.; Obee, T.; Hay, S.; Freihaut, J.; *J. Catal.*, 196, 253 (2000).
- 132• Kozlov, D.; Paukshtis, E.; Savinov, E.; *Appl. Catal. B: Environ.*, 24, L7 (2000).
- 133• Litter, M.; *Appl. Catal. B: Environ.*, 23, 89 (1999).
- 134• Litter, M.; Navio, J.; *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.*, 98, 171 (1996).
- 135• Navio, J.; Colon, G.; Macias, M.; Real, C.; Litter, M.; *Appl. Catal. A: Chem.*, 177, 111 (1999).
- 136• Brunauer, S., Deming, L.; Deming, W.; Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1723 (1940).
- 137• Minicò, S.; Scirè, S.; Crisafulli, C.; Galvane, S.; *Appl. Catal. B: Environ.*, 34, 277 (2001).
- 138• Dhananjeyan, M.; Kandavelu, V.; Renganathan, R.; *J. Molec. Catal. A: Chem.*, 151, (1-2), 217 (2000).
- 139• Kim, J.; Joo, H.; Lee, T.; Itoh, K.; Murabayashi, M.; *J. Catal.*, 194, 484 (2000).

2. MATERIALS I MÈTODES

2. MATERIALS I MÈTODES

2.1 Productes i materials

A les taules 2.1 i 2.2 es relacionen els gasos i els productes químics emprats al llarg del present treball, juntament amb llurs característiques de qualitat.

Taula 2.1: Característiques dels gasos que s'han fet servir al llarg de la tesi.

Gasos
<p>Aire sintètic: subministrat per Carburos Metàlics, 99,95 % de puresa. Aire zero: subministrat per Abelló Linde, S.A., 99,999% puresa. <i>Composició: 79 % N₂ i 21 % O₂.</i> <i>Aquests gasos s'han utilitzat per alimentar la flama del FID (detector d'ionització de flama) del cromatògraf de gasos i per a omplir tot el sistema de recirculació on es duen a terme els experiments.</i></p>
<p>Heli 5.0: proveït per Abelló Linde, S.A., gas d'alta puresa > 99,999 %. Heli: Ultra High Purity, 99,999 %, Praxair, Danbury, CT. <i>Aquest gas actua de gas portador en el cromatògraf de gasos.</i></p>
<p>Hidrogen: subministrat per Abelló Linde, S.A., gas d'alta puresa > 99,999 % i extremadament inflamable. <i>L'hidrogen juntament amb l'aire sintètic o l'aire zero alimenta la flama del FID (detector d'ionització de flama) del cromatògraf de gasos.</i></p>
<p>Nitrogen: proveït per Abelló Linde, S.A., gas d'alta puresa > 99,999 %. <i>Aquest gas és necessari per a moure la vàlvula d'injecció de mostra del cromatògraf de gasos.</i></p>
<p>CO₂: subministrat per Carburos Metàlics, 99,9 % de puresa. CO₂ patró 99,8 ppmV: proveït per Liquid Carbonic, Oak Brook, IL. <i>Amb aquest gas s'han realitzat corbes de calibrat del CO₂.</i></p>

Taula 2.2: Característiques dels productes utilitzats en els experiments.

Productes
Etanol Absolut (CH₃CH₂OH): Panreac, 99,5 % de puresa. Etanol Absolut Sec: Panreac, 99,8 % de puresa, màxim 0,02 % H ₂ O . Etanol Anhídric: Aldrich 99,5 % de puresa.
Acetaldehid (CH₃CHO): Acros, 99,5 % de puresa. Acetaldehid: Aldrich, 99,5 % de puresa.
H₂O Milli Q: Conductivitat inferior a 6·10 ⁻⁸ (Ω cm) ⁻¹ .
Peròxid d'hidrogen (H₂O₂): Panreac, 33 % p/v.
Acetonitril (CH₃CN): Carlos Erba, 99,9 % de puresa per HPLC.
Sulfat fèrric (Fe₂(SO₄)₃ · H₂O): Panreac, 75 % de puresa.
Oxalat potàssic monohidratat (K₂C₂O₄·H₂O): Aldrich, 99,98 %.
O-Fenantrolina monohidratada (C₁₂H₈N₂·H₂O): Fluk a ≥ 99,9 % de puresa.
Acetat de sodi crist. (CH₃COO Na·3H₂O): Probus, 99 % de riquesa, químicament pur.
Àcid sulfúric (H₂SO₄): Panreac, 96 % en aigua.
Tetraisopropòxid de titani (Ti(OC₃H₇)₄): Aldrich, 80% de puresa.
Nitrat fèrric (Fe(NO₃)₃·9H₂O): Fischer Científic, 98,9% de puresa.
Hidròxid d'amoni (NH₄OH): Aldrich, 28-30 % de puresa.
Sulfat d'amoni ((NH₄)₂ SO₄): Aldrich, 99 +% de puresa.
Àcid sulfúric (H₂SO₄): Aldrich, 95-98 % de puresa.
Àcid clorhídric (HCl): Aldrich, 35 % en aigua.
Àcid nítric (HNO₃): Aldrich, 70 % en aigua.
Àcid fosfòric (H₃PO₄): Aldrich, 85% en aigua.
Àcid clòric (HClO₄): Aldrich, 70 % en aigua.
Àcid bròmic (HBr): Aldrich, 48 % en aigua.
Clorur de sodi (NaCl): Aldrich, 99 +% de puresa.
Clorur de potassi (KCl): Aldrich, 99,999 % de puresa.

2.2 Semiconductors emprats. Preparació i caracterització

A continuació es resumeixen les característiques dels semiconductors que s'han utilitzat i la manera com s'han preparat quan no han estat productes comercials.

2.2.1 Semiconductors

i) Semiconductors comercials:

S'han utilitzat els següents productes comercials com a catalitzadors:

1- Diòxid de titani (TiO₂) Degussa P25:

A l'apartat 1.4 ja s'han detallat les seves característiques.

2- Òxid de zinc (ZnO):

Subministrat per Probus amb una puresa de 99,9%.

3- Òxid de ferro (III) (γ -Fe₂O₃):

Aquest semiconductor, d'estructura gamma, ha estat subministrat per Alfa. Conté un 99% de puresa i el diàmetre de la partícula és de 1 - 3 nm.

ii) Semiconductors preparats al laboratori:

A continuació s'explicarà la manera com s'han preparat catalitzadors no comercials que s'han utilitzat en aquest treball:

1- ZnO/ZnWO₄/WO₃:

Aquest semiconductor s'ha preparat a partir d'una mescla de ZnO i de WO₃ (aquest darrer subministrat per Merck, 99,995% de puresa). Els dos semiconductors s'han barrejat en sec en la proporció de 1:1 en pes i utilitzant un morter. Un cop efectuada la barreja, la pols és introduïda a un microones (Prolabo Maxidigest MX350, 60 W), per tal d'afavorir la reacció en fase sòlida i l'obtenció del catalitzador ZnO/ZnWO₄/WO₃.

2- Sistema híbrid TiO₂/Fe₂O₃ relació en pes (10:1) preparat al forn:

Per a preparar aquest semiconductor s'ha partit del TiO₂ Degussa P-25 (DP25) i del γ -Fe₂O₃ (Alfa). En aquest cas, s'han pesat els dos òxids mantenint una relació en pes de 10 g de TiO₂ per 1 g de Fe₂O₃ (10:1).

Després de preparar, per separat, suspensions amb 20 ml d'aigua Milli Q, s'han mesclat durant 30 minuts a l'ultrasons (PSelecta, 50W). Posteriorment, s'ha fet bullir la mescla per tal d'evaporar l'aigua. Finalment, la pols obtinguda s'ha escalfat en un forn, primer, a la temperatura de 150 °C durant una hora i mitja i després a 200 °C durant 30 minuts.

3- Sistema híbrid TiO₂/Fe₂O₃ relació en pes (10:1) preparat per ultrasons:

Aquest semiconductor només es diferencia de l'anterior pel mètode de preparació. En aquest cas, un cop pesats els dos òxids, mantenint la mateixa relació en pes que en el cas anterior, s'han mesclat tots dos en sec a l'ultrasons durant 30 minuts. Amb aquest mètode de preparació s'aconsegueix mantenir l'esponjositat del TiO₂ (DP25).

4- Sistema híbrid TiO₂/Fe₂O₃ relació en pes (10:1) preparat per mescla en etanol:

El mètode de preparació d'aquest semiconductor és el mateix que en el cas dels sistema híbrid preparat al forn, però en lloc de preparar els òxids en una suspensió d'aigua Milli Q s'ha fet en etanol. Un cop barrejades les dues solucions es va fer el buit per assecar la mostra sense necessitat d'haver d'escalfar-la al forn.

5- TiO₂/Fe₂O₃ relació en pes (10:1) preparat per liofilització:

Després de preparar per separat les suspensions dels dos òxids en aigua Milli Q i de barrejar-les es va congelar la solució amb neu carbònica i es va liofilitzar durant un dia i mig. Mitjançant la liofilització es va evaporant l'aigua molt lentament fins a obtenir la mostra, la qual està constituïda per una pols molt fina.

6- Col·loide de TiO₂:

El col·loide constituït per nanopartícules de TiO₂ s'ha preparat seguint el mètode de Fu et al. ⁽¹⁻³⁾. Amb aquest mètode, el tetraisopropòxid de titani se sotmet a una hidròlisi àcida (1 HNO₃: 136,4 H₂O: 11,4 Ti(OC₃H₇)₄) i després a la subseqüent condensació dels productes hidrolitzats. El precipitat de TiO₂ que s'obté és peptitzat en condicions àcides i a temperatura ambiental per a obtenir una suspensió col·loidal ⁽⁴⁾. Posteriorment, aquest col·loide és dialitzat fins assolir el pH de 3. El producte final és el TiO₂ col·loidal de concentració de

19,3 g/l. Aquest col·loide és estable per anys.

7- Col·loide de TiO_2 dopat amb $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$:

S'han preparat diferents suspensions col·loïdals de TiO_2 dopat amb $\text{Fe}(\text{III})$. El procediment ha consistit en afavorir l'adsorció d'ions de $\text{Fe}(\text{III})$ sobre la superfície de les nanopartícules de TiO_2 ; per això, s'han emprat diversos vials que contenen el mateix volum de TiO_2 col·loïdal de concentració 19,3 g/l. Per a fer el dopatge a cada vial s'ha afegit una quantitat diferent de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (0,1 M), mantenint sempre la temperatura constant a 25 °C. Amb uns quants vials es va fer el dopatge a pH 2,0 i amb uns altres a pH 2,5. Després d'haver preparat els col·loïdes es deixen equilibrar les mostres durant 10 hores. Per a separar les partícules de TiO_2 - $\text{Fe}(\text{III})$ en suspensió de la solució, van ser centrifugades (Kontron Analytical Centricon/ H-401) utilitzant el filtre de Millipore, Centricon^R Plus-20. La quantitat de $\text{Fe}(\text{III})$ adsorbit en les nanopartícules de TiO_2 s'ha calculat a partir de la diferència entre la quantitat de $\text{Fe}(\text{III})$ afegit al vial i la quantitat que queda en el sobrenedant de la solució (sense adsorbir en el TiO_2) després d'haver equilibrat la mostra al valor de pH desitjat.

La quantitat de $\text{Fe}(\text{III})$ que queda en el sobrenedant i que posteriorment és separada de la solució per centrifugació s'ha detectat per l'anàlisi de plasma acoblat inductivament (ICP, Perkin-Elmer). Es va estudiar l'activitat fotocatalítica de tres solucions col·loïdals dopades amb $\text{Fe}(\text{III})$: (i) 0,71 ions de $\text{Fe}(\text{III})/\text{nm}^2$ de TiO_2 a pH 2,0; (ii) 1,34 ions de $\text{Fe}(\text{III})/\text{nm}^2$ de TiO_2 a pH 2,0 i la tercera (iii) 0,74 ions de $\text{Fe}(\text{III})/\text{nm}^2$ de TiO_2 a pH 2,5.

Un cop obtingudes les solucions col·loïdals de TiO_2 i TiO_2 dopat amb $\text{Fe}(\text{III})$, s'ha preparat les pel·lícules fines de catalitzador (capes) seguint aquest procediment: per a cada solució col·loïdal s'hi han submergit un conjunt de 100 anells de vidre durant 1 minut. Posteriorment s'han extret aquests anells i s'han deixat assecat a temperatura ambient. Un cop assecat els anells, han estat escalfats durant 1 hora a 100 °C. Aquest procés s'ha repetit dues vegades més per aconseguir dipositar tres capes de les solucions col·loïdals en els anells de vidre. Finalment, cada conjunt d'anells amb una solució col·loïdal dipositada, ha estat escalfat a 300 °C durant 1 hora. Aquest darrer pas, permet garantir que en la superfície del anells de vidre queden ben fixades les capes de catalitzador formant una pel·lícula fina.

2.2.2 Caracterització

i) Superfície específica

La superfície específica dels diferents semiconductors estudiats s'ha determinat mitjançant l'equació de la BET (Brunauer, Emmett i Teller). En el nostre cas, s'ha utilitzat aquest model per a mesurar la capacitat d'adsorció de N₂ (a la temperatura d'ebullició del N₂ líquid) que té el sòlid (prèviament desgasificat), en funció de la pressió relativa (P/P₀), on P és la pressió parcial del N₂ i P₀ és la seva pressió de vapor d'equilibri ⁽⁵⁾. La següent equació és la relació lineal existent entre la quantitat adsorbida, V (cm³/g), i la pressió de vapor relativa del nitrogen:

$$\frac{P}{P_0} \frac{1}{V(1-P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad [2.1]$$

on V_m és el volum d'una monocapa i C la constant de BET. V_m i C són obtinguts gràficament. Les mesures de volum del porus i la superfície específica d'alguns semiconductors s'han analitzat amb ASAP 2000 V2.04 i la dels altres semiconductors amb ASAP 2010 V2.00 de Micromeritics Instrument Corporation.

La taula 2.3 conté les àrees superficials i el volum i diàmetre de porus dels catalitzadors emprats en el present treball.

Taula 2.3: Àrea de superfície específica, volum i diàmetre de porus dels catalitzadors estudiats.

<i>Semiconductors</i>	<i>Àrea superficial (m²/g)</i>	<i>Volum porus (cm³/g)</i>	<i>Diàmetre porus (Å)</i>
<i>TiO₂ (Degussa P25) ⁽⁶⁾</i>	57,9	---	---
<i>ZnO ⁽⁷⁾</i>	34,6	---	---
<i>ZnO/ZnWO₄/WO₃</i>	10,9	---	---
<i>TiO₂/Fe₂O₃ (10:1) Ultrasons</i>	53,3	0,153	115,4
<i>TiO₂/Fe₂O₃ (10:1) Dissolt en etanol</i>	42,7	0,257	241,1
<i>γ-Fe₂O₃</i>	54,9	---	---
<i>TiO₂ (col-loide) ⁽¹⁾</i>	170	---	45,0
<i>TiO₂/Fe₂O₃ (0,71 ions/nm² pH 2,0) ⁽⁸⁾</i>	187	0,145	29,7
<i>TiO₂/Fe₂O₃ (1,34 ions/nm² pH 2,0) ⁽⁸⁾</i>	214	0,168	29,3
<i>TiO₂/Fe₂O₃ (0,74 ions/nm² pH 2,5) ⁽⁸⁾</i>	187	0,163	29,4

ii) Microscopia electrònica de rastreig (SEM)

Mitjançant aquesta tècnica s'ha pogut caracteritzar la mida i la forma de les partícules, així com el grau de dispersió del γ -Fe₂O₃ quan està constituint el sistema híbrid TiO₂/Fe₂O₃.

Per a la realització d'aquestes mesures s'ha utilitzat un microscopi electrònic de rastreig JEOL, model: JSM-6300. A fi de poder visualitzar els catalitzadors per SEM, s'han fixat sobre un suport metàl·lic i posteriorment s'han metal·litzat amb una capa molt fina d'or per a fer-los conductors al feix d'electrons incidents i mantenir, durant l'observació de la mostra, un potencial constant. De les micrografies obtingudes se'n parlarà a l'apartat de resultats i discussió (apartat 3.3.1).

iii) Anàlisi tèrmic gravimètric (TG) i diferencial (DTA)

Les pel·lícules fines de TiO₂ i TiO₂ dopat amb Fe(III) s'obtenen a partir de dipositar tres capes de la solució col·loidal en els anells de vidre, seguidament són assecats a temperatura ambiental i finalment s'escalfen durant 1 hora a 300 °C. Mitjançant l'anàlisi termogravimètrica i diferencial termogravimètrica (TG i DTA) s'han estudiat les transformacions físiques i químiques que poden patir els col·loides de TiO₂ i TiO₂ dopat amb Fe(III) quan s'escalfen.

Aquestes anàlisis s'han obtingut simultàniament en una atmosfera d'aire sec (cabal de 20 ml/min) i l'equip utilitzat és el model STA 409 de Netzsch. Els estudis s'han realitzat a partir de polvoritzar finament els xerogels (col·loide assecat a temperatura ambient en un dessecador) i durant l'anàlisi s'han escalfat en una velocitat de 3 °C/min des de la temperatura ambiental (22 °C) fins assolir la temperatura de 800 °C.

2.3 Dispositiu experimental

En aquest apartat es descriuran els diferents fotoreactors i les diferents fonts d'irradiació que s'han usat per a dur a terme els estudis de fotocatalisi.

2.3.1 Fotoreactors

S'han utilitzat diversos fotoreactors que, segons com s'ha disposat el catalitzador al seu interior, s'han classificat en dos tipus: fotoreactor de llit empaquetat⁽⁸⁾ i fotoreactor de llit fix⁽⁹⁾.

i) Fotoreactor de llit empaquetat

En els experiments que es van utilitzar pel·lícules fines de TiO_2 i TiO_2 dopat amb $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ van ser els únics que es van realitzar amb aquest tipus de fotoreactor. La figura 2.1 mostra una secció transversal del fotoreactor, el qual està constituït per un tub cilíndric de vidre (2,4 cm diàmetre exterior, 1,9 cm diàmetre intern, 19 cm de longitud), que conté al seu interior anells de vidre cilíndrics (4 mm diàmetre exterior, 3 mm de diàmetre intern i 12 mm de longitud)⁽⁴⁾ empaquant el reactor. És en aquests anells de vidre on es va dipositar la pel·lícula fina de catalitzador. Amb l'objectiu d'aconseguir una distribució òptima de la llum, de manera que tot el catalitzador estigués exposat a la radiació, el fotoreactor es va envoltar per quatre fluorescents de llum negra.

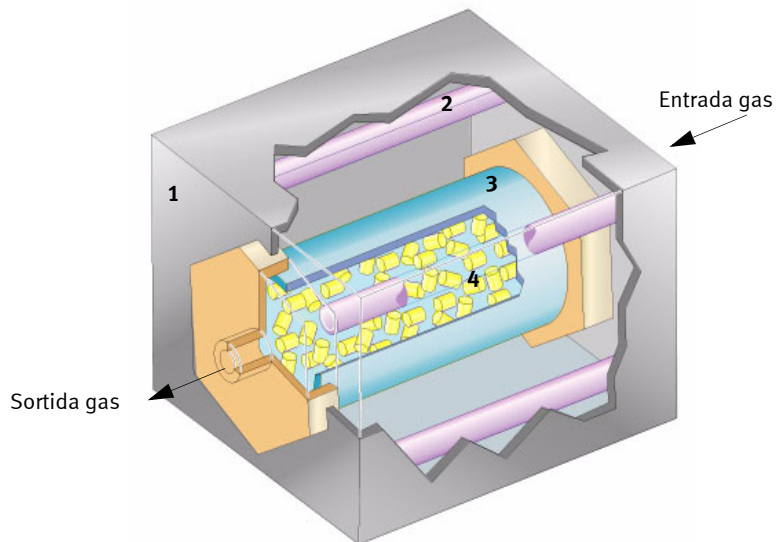


Figura 2.1: Secció transversal del fotoreactor de llit empaquetat. (1) Cambra controladora de temperatura. (2) Fluorescents de llum negra. (3) Fotoreactor tubular. (4) Anells de vidre amb la pel·lícula de catalitzador dipositada.⁽¹⁰⁾

ii) Fotoreactor de llit fix

Exceptuant els estudis fets amb l'anterior fotoreactor, la resta d'experiments es van realitzar amb aquest altre tipus de fotoreactor, que permet treballar amb el catalitzador en pols. La configuració d'aquest fotoreactor (figura 2.2), consisteix en un recipient o vas cilíndric que a l'interior té una placa porosa de vidre freat, la qual permet distribuir el catalitzador en pols sobre aquesta superfície. Una finestra de vidre de quars tanca la part superior del fotoreactor per on es permet l'entrada de la llum. L'entrada i sortida del gas es fa a través de dos connectors, de manera que el gas entra per la part inferior del fotoreactor i després de passar per la capa de pols del catalitzador surt pel port lateral. Aquesta configuració ha estat utilitzada per diversos autors ^(9, 11-13).

Les dimensions del fotoreactor en els experiments en què s'ha estudiat el pretractament del TiO_2 (DP25) són les següents: 4 cm d'alçada i $3,1 \text{ cm}^2$ de base ⁽⁹⁾ i la del fotoreactor amb què s'han realitzat els estudis de desactivació del catalitzador i regeneració són: 6,7 cm d'alçada i $4,1 \text{ cm}^2$ de base.

La resta d'experiments es van fer amb un altre fotoreactor de 6 cm d'alçada i de base $4,1 \text{ cm}^2$. En aquest cas, el fotoreactor disposa d'un tercer connector utilitzat com a punt de presa de mostra.

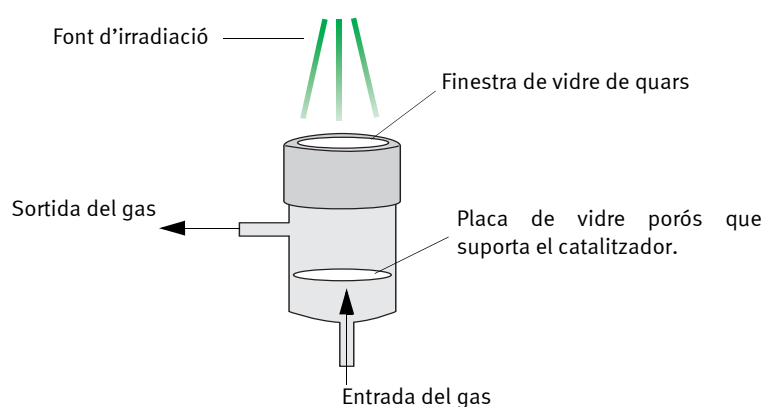


Figura 2.2: Representació esquemàtica del fotoreactor de llit fix.

2.3.2 Fonts d'irradiació

S'han utilitzat diferents tipus de làmpades que s'expliquen a continuació:

i) Fluorescent de llum negra

Els experiments realitzats a l'apartat de pel·lícules fines de TiO_2 i TiO_2 dopat amb $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ i els corresponents a l'apartat de pretractament del TiO_2 (DP25), s'han realitzat amb aquest tipus de font d'irradiació.

En el cas dels experiments de pel·lícules fines de catalitzador, es va utilitzar quatre fluorescents de llum negra F4T5BL, WIKO Brand (Bulb Direct Co., Pittsford, NY). La potència promig que proporcionaven era de $2,7 \text{ mW/cm}^2$ al centre del reactor i en els extrems del reactor la irradiació era menor de $1,3 \text{ mW/cm}^2$ ⁽¹⁴⁾.

Pels experiments en què s'estudià el pretractament del catalitzador es va utilitzar una làmpada de llum negra de 100 W i potència promig de $5,1 \text{ mW/cm}^2$ ⁽⁹⁾.

L'espectre d'emissió d'aquesta llum correspon a l'ultraviolat proper (300 nm - 400 nm) i el senyal de màxima intensitat correspon a la longitud d'ona de 348 nm.

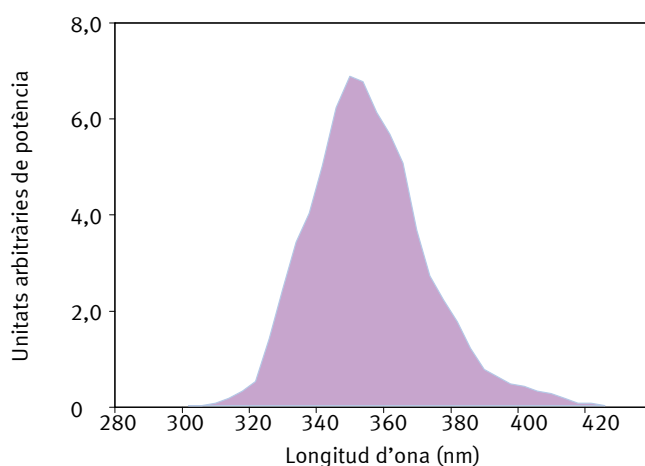


Figura 2.3: Distribució espectral del fluorescent de llum negra ⁽¹⁵⁾.

ii) Làmpada de mercuri

Es va utilitzar una làmpada de mercuri de mitja pressió Friolite HB de 80 W situada sobre la finestra del reactor representat en la figura 2.2. Amb un radiòmetre (LT Lutron UVA-365) es va mesurar la potència promig que irradia aquesta làmpada en el centre del reactor, sobre la placa de vidre porós, a la

longitud d'ona de 365nm. En la figura 2.4 es mostra una distribució espectral característica de la làmpada de mercuri. Segons aquesta figura, la longitud d'ona en què emet irradiació aquesta làmpada és des dels 230 nm fins als 640 nm aproximadament. Mitjançant el radiòmetre es va conèixer la potència que emet la làmpada a 365 nm que correspon al senyal de màxima intensitat, el valor obtingut d'aquesta mesura fou de 0,143 mW/cm².

Per tal de conèixer la potència que incideix en el reactor en el rang de longituds d'ones en què treballa aquesta font d'irradiació es va fer una actinometria utilitzant el ferrioxalat de potasi com actinòmetre ⁽¹⁵⁻¹⁹⁾. Amb aquesta altra mesura, que és complementària a la realitzada amb el radiòmetre, es va determinar que la potència total que entra en el reactor és de $2,2 \cdot 10^{-8}$ Einsteins/(cm²min).

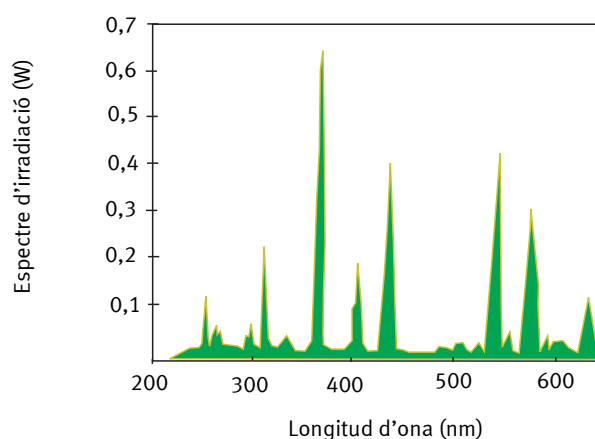


Figura 2.4: Distribució espectral de la làmpada de mercuri ⁽¹⁵⁾.

La longitud d'ona màxima en què es pot irradiar el TiO₂ (anatasa) per tal d'excitar els electrons de la BV a la BC és de 380 nm. Per tant, els dos tipus de font d'irradiació que s'han utilitzat són útils per a activar aquest catalitzador.

2.4 Mètodes analítics

A continuació s'explicaran els diversos mètodes analítics que s'han emprat en el present treball.

2.4.1 Cromatografia de gasos

Exceptuant els experiments en què es van usar pel·lícules fines de catalitzador, en la resta d'experiments s'ha analitzat la composició en fase gas del reactor per mitjà de la cromatografia de gasos (CG). En aquells experiments en què s'estudià el pretractament del catalitzador es va utilitzar un CG Perkin-Elmer Sigma 1 amb el detector d'ionització de flama (FID).

Per a la resta d'experiments, s'ha utilitzat un CG Varian Star 3400 Cx. Aquest equipament consta de dos detectors: el detector de conductivitat tèrmica (TCD), amb el qual s'ha fet el seguiment de la generació de CO₂ i l'aigua, i un altre detector, el FID, amb el qual s'ha fet el seguiment temporal de l'etanol i els seus intermedis de reacció. La columna emprada és la Porapak Q 100/120 (Subministrada per Supelco. Longitud de 2 m i diàmetre de 1/8 de polzada, la temperatura màxima és de 250 °C). El volum de mostra injectat fou de 0,25 ml i la presa de mostra es va fer de manera automatitzada, mitjançant una vàlvula de sis vies. La temperatura de l'injector fou de 180 °C, la del filament del TCD de 200 °C i la temperatura inicial de la columna de 50 °C, encara que aquesta va incrementant 25°C/min fins assolir la temperatura final de 180 °C. El gas portador va ser heli.

2.4.2 Espectroscopia d'infraroig (FT-IR)

Aquest mètode analític s'ha utilitzat en els experiments en què s'han fet servir pel·lícules fines de catalitzadors. L'espectrofotòmetre usat era un Magna 750 (Nicolet) equipat amb un detector MCT-A. La cel·la de mostreig de gasos (model G-2-4.8-PA, longitud de 17 cm i diàmetre intern de 6,34 cm subministrada per Infrared Analysis Inc.), tenia un volum aproximat de 0,5 l. La resolució espectral fou de 1 cm⁻¹.

2.4.3 Espectroscopia de UV-Visible

Les pel·lícules fines de catalitzadors dopades amb Fe(III) s'han examinat per espectroscopia de UV-Visible amb l'objectiu d'analitzar les diferents espècies de Fe(III) formades en dopar el TiO₂ a diferents pH i concentració de Fe(NO₃)₃. L'espectrofotòmetre utilitzat fou el model 8452A de Hewlett-Packard. Per aquest

estudi es va utilitzar de blanc les pel·lícules de TiO_2 sense dopar.

Per a realitzar l'actinometria del ferrioxalat de potasi es va usar un altre espectrofotòmetre per a determinar la quantitat d'ions de Fe^{2+} formats durant el període d'irradiació de l'actinòmetre. En aquest cas, l'espectrofotòmetre emprat fou el model 8453 de Hewlett-Packard.

2.4.4 Plasma acoblat inductivament (ICP)

Per a determinar la massa de catalitzador que es diposita en els anells de vidre, quan s'estudien les pel·lícules fines de catalitzadors, s'ha fet ús de l'ICP (Perkin-Elmer. Plasma II Emission Spectrometer) per a fer l'anàlisi elemental de titani (Ti) i així poder determinar la quantitat de catalitzador dipositat en cada anell.

Per a determinar la massa de catalitzador, primer s'ha realitzat una digestió del catalitzador dipositat en els anells de vidre amb 4 g de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ i 10 ml de H_2SO_4 concentrat ^(1,14,20,21). Un cop dissolt tot el sulfat d'amoni s'afegeixen cinc anells de vidre que contenen el catalitzador i, durant 1 hora s'escalfa aquesta solució a 80 °C, d'aquesta manera es fa l'extracció del catalitzador. Posteriorment, es filtra la solució que ja conté el catalitzador i es dilueix en 50 ml de NaOH 1M, així s'obté una solució lleugerament àcida. Aquesta solució és analitzada per ICP.

2.4.5 Cromatografia de gasos acoblada a l'espectrometria de masses (GC-MS)

Acabats els estudis de desactivació i regeneració del catalitzador es va fer una extracció de possibles compostos orgànics adsorbits sobre la superfície del semiconductor, a fi de poder determinar quina o quines són les substàncies responsables de desactivar-lo.

El procediment per aquesta determinació consisteix en agitar durant 24 hores el catalitzador usat en una solució de 0,2 ml d'acetonitril o bé d'aigua Milli Q. Posteriorment, la solució s'injecta al GC-MS. Aquest equip consisteix en un cromatògraf de gasos (model HP 6890 Series amb una columna HP5-MS, 5% fenilmetilsilicona) acoblat a un detector d'espectrometria de masses (model HP 5973 d'Agilent). Les mesures es van obtenir per impacte electrònic a 70 eV.

2.5 Sistema operatiu

Al llarg d'aquest treball experimental s'han emprat diferents sistemes operatius que s'han classificat, segons les prestacions que ofereixen, en tres tipus: sistema dual, sistema en continu i sistema en recirculació.

2.5.1 Sistema dual

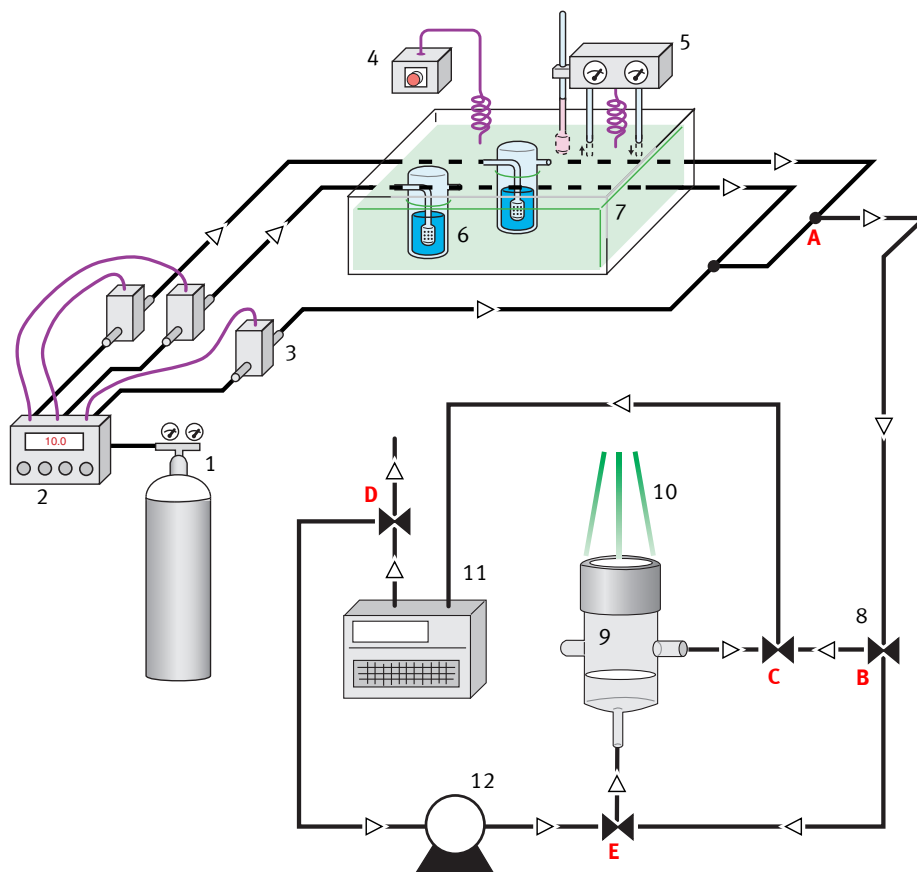


Figura 2.5: Muntatge experimental. 1- Aire sintètic; 2- Controlador de flux màssic; 3- Sensors de flux màssic; 4- Refrigerador; 5- Termostat; 6- Borbotejadors; 7- Bany termostàtic; 8- Vàlvula de tres vies; 9- Fotoreactor; 10- Font d'irradiació; 11- Cromatògraf de gasos; 12- Bomba.

La figura 2.5 representa el muntatge experimental utilitzat per a realitzar gran part dels experiments d'aquesta tesi. El sistema dual es caracteritza perquè permet treballar amb el flux gasós en continu o en recirculació, segons la posició de les vàlvules de tres vies.

La forma de treballar ha estat la següent: després de dividir el flux d'aire sintètic provinent de la bombona, en tres vies, mitjançant el controlador de flux màssic (UFC-100 Unit Instruments. El rang de treball és de 20-500 ml/min) i els sensors (model FC31) s'ha fixat un cabal determinat per a cada una de les línies de gas. Dues d'aquestes vies d'aire sintètic van a parar als borbotejadors, un dels quals conté aigua Milli Q i l'altre el compost, la degradació del qual es pretén estudiar (l'etanol). D'aquesta manera i controlant el cabal d'aire s'aconsegueix vaporitzar l'etanol per una via mentre que per l'altra s'està humidificant l'aire. Posteriorment, aquestes dues vies tornen a unir-se amb la tercera que només conté aire sintètic. De manera que en el punt A, indicat a la figura, s'obté una concentració d'etanol en fase gas i un contingut d'humitat relativa perfectament coneguts.

Segons la posició de les vàlvules de tres vies (B i C) es pot desviar el flux gasós evitant que passi pel reactor. En aquesta situació, el flux s'envia directament al cromatògraf de gasos (CG) que permet conèixer la concentració d'etanol. Posteriorment, s'inicia l'estudi de la isoterma d'adsorció en obscuritat de l'etanol en el catalitzador que es troba a l'interior del reactor. Per això, es canvia la posició de les vàlvules (B, C i E), per tal que en el reactor hi vagi circulant continuadament el gas. Generalment, el cabal de gas que passa pel reactor quan es fa la isoterma és de 50 ml/min. Durant l'elaboració de la isoterma el llum ha d'estar apagat. El CG determina la concentració d'etanol que no ha estat adsorbida en el catalitzador. Quan la concentració d'aquesta substància assoleix un estat estacionari amb un valor proper al que es genera en el punt A es dóna per acabat l'estudi de la isoterma. En aquest punt s'inicia l'experiment de fotocàlisi. Per això s'ha de canviar la posició de la vàlvula D de manera que no permeti la sortida del gas cap a l'atmosfera. Seguidament, també es canvia la posició de la vàlvula E per evitar més entrada de gas (provinent de la vàlvula B) en el sistema i, finalment, es posa en marxa la bomba que permetrà recircular el gas pel reactor amb un cabal de 375 ml/min. L'experiment

de fotocatalisi s'inicia en el moment que s'encén el llum. Amb l'ús del CG es va fent el seguiment temporal de la reacció.

Tots aquests experiments, excepte quan s'indica el contrari, s'han dut a terme a temperatura ambient. Per altra part, la temperatura del bany en què estaven els dos borbotejadors era de 1 °C per tal de controlar l'evaporació de les substàncies. La pressió del gas quan es treballa en recirculació és de 1 atm. Els tubs per on circula el gas són d'acer inoxidable amb un diàmetre intern de 1/8 de polzada.

Per evitar la dispersió de la llum, en els experiments de fotocatalisi el reactor s'envolta de paper d'alumini. Abans d'iniciar qualsevol experiment sempre es realitza un acondicionament del catalitzador, que consisteix en fer circular durant 45 minuts aire sintètic pel reactor, el sistema funciona en continu, i amb el catalitzador il·luminat.

2.5.2 Sistema continu

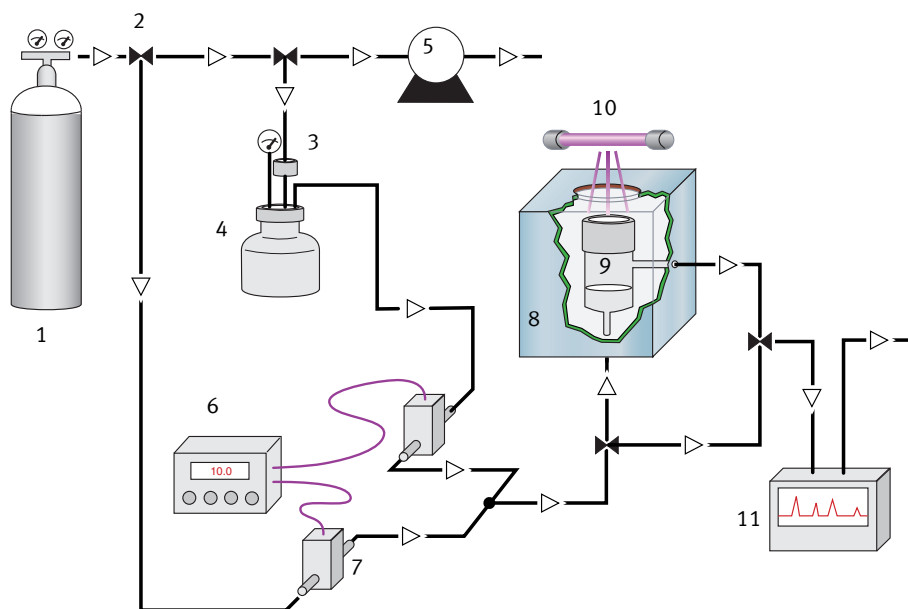


Figura 2.6: Muntatge experimental. 1- Aire sintètic; 2- Vàlvula de tres vies; 3- Port d'injecció de mostres; 4- Reservori de gas; 5- Bomba; 6- Controlador de flux màssic; 7- Sensor de flux màssic; 8- Cambra controladora de temperatura; 9- Reactor; 10- Font d'irradiació; 11- Cromatògraf de gasos.

El muntatge experimental esquematitzat en la figura 2.6 és el que es va utilitzar per a fer els estudis de pretractament del TiO_2 (apartat 3.4.2). Aquest sistema no és tan complex com l'anterior perquè només permet fer estudis en continu. El mètode operatiu és el següent: la sortida d'aire sintètic de la bombona es divideix en dues vies. Una és per a omplir el reservori de gas que és una botella de 20 l aproximadament i es pressuritza a 2 atm. Seguidament, s'injecta una determinada quantitat de contaminant, en estat líquid, a través d'un port d'injecció de la botella. Quan es volen fer experiments amb un cert contingut de vapor d'aigua, pel mateix port s'injecta la quantitat desitjada d'aigua Milli Q. Per afavorir la vaporització dels compostos, després d'injectar-los s'escalfa el reservori amb una pistola d'aire calent. La sortida d'aquesta botella conté un flux gasós amb la substància que s'ha injectat; aquest flux s'uneix amb l'altra via d'aire sintètic sense contaminant, després que totes dues tenen el cabal de flux regulat gràcies al controlador de flux màssic i els seus sensors. Un cop unides les dues vies es pot conèixer la concentració de contaminant si es fa passar directament el flux al CG.

Per a realitzar una isoterma d'adsorció en obscuritat s'ha de procedir de la mateixa manera que amb l'anterior sistema. Amb el llum apagat i amb la correcta posició de les vàlvules de tres vies es fa circular de manera continuada el gas contaminat pel reactor, amb un cabal de 60 ml/min, fins que en el CG es pot observar que s'ha assolit un estat estacionari en el que el catalitzador ja no adsorbeix més contaminant. En aquest cas, per a iniciar els estudis de fotocàlisi només cal encendre la làmpada que il·lumina el catalitzador i anar fent el seguiment de la reacció amb les dades que el CG proporciona.

Un cop acabat l'experiment es neteja el reservori de gasos fent el buit amb la bomba. Abans d'iniciar un experiment es fa el mateix acondicionament del catalitzador que l'explicat en l'anterior sistema.

2.5.3 Sistema en recirculació

A continuació es mostraran dos tipus de configuracions del sistema en recirculació amb què s'ha treballat.

i) Mètode operatiu pels estudis de pel·lícules fines de catalitzador

La figura 2.7 representa l'esquema del muntatge experimental utilitzat quan es va treballar amb pel·lícules fines de catalitzador. En aquesta configuració només es pot treballar amb el flux en recirculació. El procediment de treball és el següent. Primer s'acondiciona el catalitzador, que conté el reactor, durant 12 hores a la temperatura de 60 °C, al mateix temps que es fa circular aire a través del sistema. Els experiments de fotocatàlisi s'han realitzat a temperatura ambient.

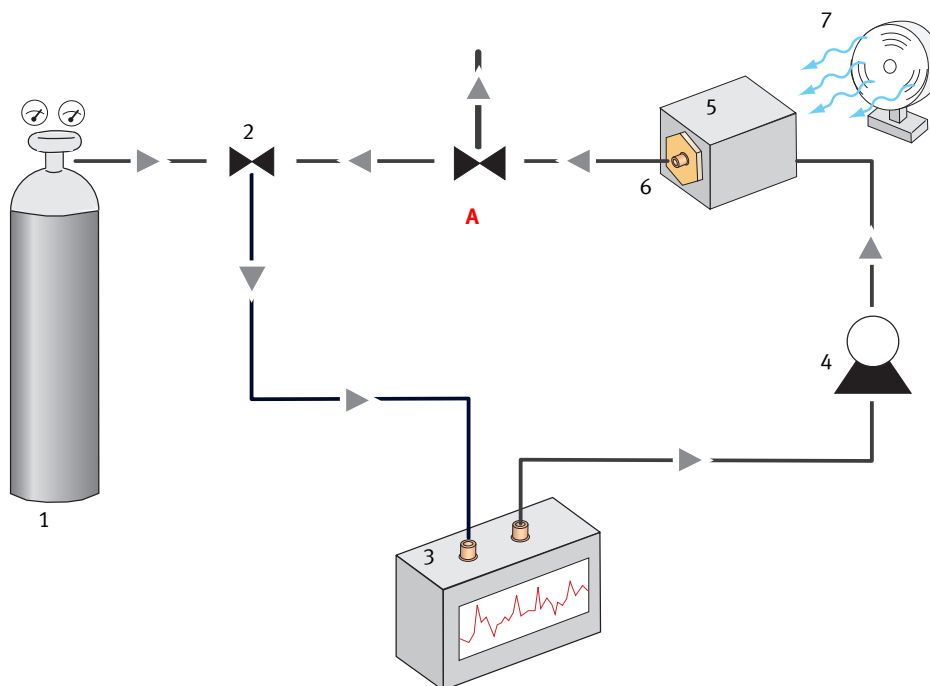


Figura 2.7: Muntatge experimental. 1- Aire sintètic; 2- Vàlvula de tres vies; 3- FTIR; 4- Bomba; 5- Cambra reguladora de temperatura que conté quatre fluorescents de llum negra a l'interior; 6- Reactor tubular empaquetat amb anells de vidre on s'ha dipositat el catalitzador; 7- Ventilador.

Després d'omplir tot el sistema d'aire sintètic, a la temperatura 22 °C i sense treure el catalitzador del reactor, es canvia la posició de la vàlvula de tres vies (A) per evitar la sortida del gas a l'atmosfera i començar la recirculació (volum total

del sistema en recirculació és de 598 ml). Seguidament, s'engega la bomba (cabal de 250 ml/min, model: Viton, Cole Parmer), que permet recircular l'aire pel sistema. En aquest cas, els tubs per on circula la mostra són de tefló. Abans d'iniciar un experiment de fotocatàlisi es fa la isoterma d'adsorció en obscuritat de l'etanol en la superfície del catalitzador. Per això, s'injecten petites quantitats, de volum conegut, de compost (en fase líquida) en el sistema a través del port d'injecció que es troba localitzat a l'entrada de l'infraroig. En els casos en què es vol treballar amb un percentatge d'humitat relativa en el flux gasós, abans de fer la isoterma d'adsorció de l'etanol i que aquest hagi assolit un estat estacionari, s'injecta la corresponent quantitat d'aigua (Milli Q). Tan bon punt el sistema ha assolit l'equilibri s'encenen els quatre fluorescents de llum negra i s'inicia l'experiment. El seguiment de l'evolució temporal de l'aigua, l'etanol i els seus intermedis de reacció i la generació de CO₂ es fa a través de l'infraroig (FTIR).

Donat que el reactor i els quatre fluorescents estan encaixonats dins d'una cambra d'acer inoxidable a fi d'evitar que el catalitzador treballi a temperatures superiors a 22 °C, s'ha col·locat un ventilador al costat de la cambra per a mantenir la temperatura de treball. Tots els experiments realitzats amb aquest sistema s'han fet a la pressió d'1 atm.

ii) Mètode operatiu per a l'estudi de desactivació i regeneració de catalitzadors

El mètode operatiu d'aquest altre muntatge, (veure figura 2.8), és força semblant a l'anterior. En aquest cas, abans d'iniciar un experiment de fotocatàlisi es fa circular aire zero pel reactor que conté el catalitzador i que a més està il·luminat (en aquest cas el sistema treballa en continu). El temps amb què es fa aquest acondicionament del catalitzador és de 45 minuts si es vol treballar amb un flux que conté vapor d'aigua i de 10 hores si es vol treballar en condicions de 0% d'humitat relativa (HR). La temperatura en què es realitza aquest pas previ a l'experiment és de 22 °C.

Posteriorment, es canvia la posició de les vàlvules de tres vies (A, C i D) i s'encén la bomba (cabal de recirculació de 375 ml/min) per tal d'iniciar la recirculació (volum de recirculació de 1067 ml). Amb el llum apagat s'injecta a través del port d'injecció petits volum coneguts d'etanol fins assolir la concentració desitjada per a iniciar l'experiment. El fet d'injectar l'etanol en petits increments és per a poder estudiar la

isoterma d'adsorció en obscuritat. Un cop l'etanol ha assolit un estat estacionari s'encén el llum i s'inicia l'experiment de fotocatalisi. Quan es vol realitzar un experiment en condicions d'humitat, primer s'injecta un volum determinat d'aigua Milli Q i quan aquesta ha assolit l'estat estacionari s'inicia la isoterma d'adsorció de l'etanol. En aquest cas, el seguiment de la reacció es fa mitjançant el cromatògraf de gasos. Tots els experiments de fotocatalisi s'han realitzat a temperatura ambiental i a la pressió d'1 atm. En aquest cas, el reactor no està contingut en cap cambra de manera que per a evitar la dispersió dels fotons que entren dins del reactor aquest s'ha recobert de paper de plata. El tubs per on circula el flux són d'acer inoxidable i d'1/8 de polzada.

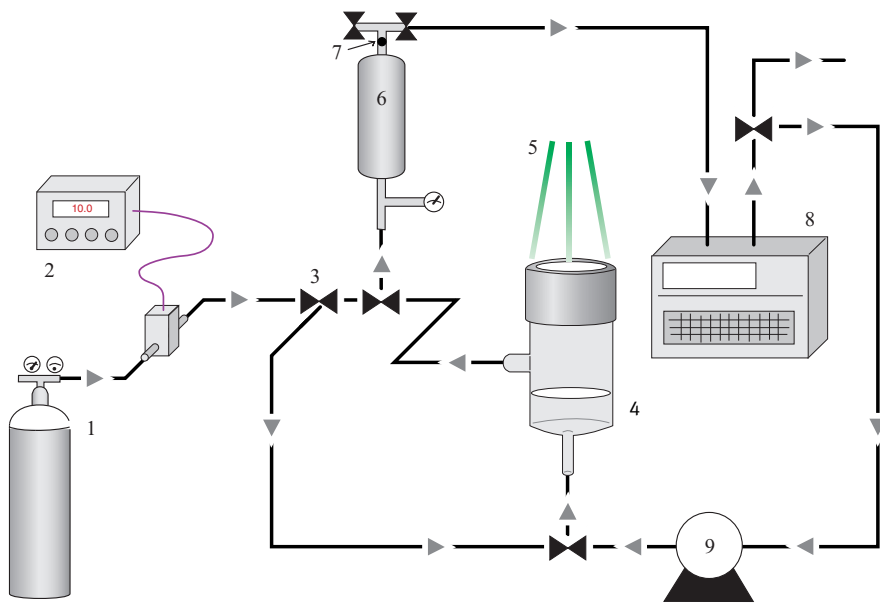


Figura 2.8: Muntatge experimental. 1- Aire sintètic; 2- Controlador de flux massic; 3- Vàlvula de tres vies; 4- Fotoreactor; 5- Font d'irradiació; 6- Reservori de gas; 7- Port d'injecció; 8- Cromatògraf de gasos; 9- Bomba de recirculació.

2.6 Referències

- 1• Fu, X.; Zeltner, W.; Anderson, M.; *Appl. Catal. B: Environ.*, 6, 209 (1995).
- 2• Fu, X.; Clark, L.; Zeltner, W.; Anderson, M.; *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.*, 97, 181 (1996).
- 3• Yamazaki-N, S.; Nagano, K.; Phillips, L.; Cervera, M.; Anderson, M.; *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.*, 70, 95 (1993).
- 4• Zorn, M.; Tompkins, D.; Zeltner, W.; Anderson, M.; *Appl. Catal. B: Environ.*, 23, 1 (1999).
- 5• Cahn, R.; Lifshim, E.; *Concise Encyclopedia of Materials Characterization*. Pergamon Press (1993).
- 6• Trillas, M.; Peral, J.; Domènech, X.; *Appl. Catal. B: Environ.*, 5, 377 (1995).
- 7• Calvert, J. G.; Grover, R.; *J. Agric. Food. Chem.*; 26, 298 (1978).
- 8• Piera, E.; Tejedor, I.; Zorn, M.; Anderson, M.; *Appl. Catal. B: Environ.*; (Submitted).
- 9• Peral, J.; Ollis, D.; *J. Catal.*; 136, 554 (1992).
- 10• Piera, E.; Tejedor, I.; Anderson, M.; *Appl. Catal. B: Environ.* (Submitted).
- 11• Blake, N.; Griffin, G.; *J. Phys. Chem.*, 92, 5698 (1988).
- 12• Dibble, L.; Raupp, G.; *Catal. Letters*, 4, 345 (1990).
- 13• Lewandowski, M.; Ollis, D.; *J. Adv. Oxid. Technol.*, 5 (1), 33 (2002).
- 14• Zorn, M.; Tompkins, D.; Zeltner, W.; Anderson, M.; *Environ. Sci. Technol.*; 34, 5206 (2000).
- 15• Braun, A.; Maurette, M.; Oliveros, E.; *Photochemical Technology*, John Wiley & Sons (1991).
- 16• Calvert, J.; Pitts, J.; *Photochemistry*, John Wiley & Sons, Inc., NY (1967).
- 17• Bowman, W.; Demas, J.; *J. Phys. Chem.*, 80 (21), 2434 (1976).
- 18• Kirk, A.; Namasivayam, C.; *Anal. Chem.*, 55, 2429 (1983).
- 19• Bunce, N.; *CRC Handbook of organic photochemistry*. Editor Scaiano, J.; Boca Raton editorial (1989).
- 20• Barksdale, J.; *Titanium: Its Occurrence, Chemistry and Technology*, 2nd ed. Ronald Press Company, NY (1966).
- 21• Norris, J.; *Encyclopedia of Analytical Science*, Vol. 9, Academic Press: San Diego, CA, 5237 (1995).

3. RESULTATS I DISCUSSIÓ

3. RESULTATS I DISCUSSIÓ

3.1 Experiments preliminars

En aquest apartat s'estudia l'efecte que implica, en la taxa d'oxidació de l'etanol, afegir al reactor una determinada quantitat de catalitzador (en pols o en pel·lícula fina dipositada sobre anells de vidre) en condicions d'obscuritat (termocatàlisi). També s'ha estudiat quin efecte té la llum, en l'oxidació de l'etanol, a l'il·luminar el reactor sense catalitzador (procés de fotòlisi). Finalment, aquests dos experiments s'han comparat amb un altre on es combina la irradiació i el catalitzador a fi d'assolir la fotomineralització de l'etanol pel procés de fotocatalisi.

i) Isoterma d'adsorció de l'etanol en obscuritat

Ja s'ha explicat a l'apartat 2.5 que abans d'iniciar qualsevol experiment de fotocatalisi prèviament es realitza una isoterma d'adsorció en obscuritat a fi de determinar quina fracció d'etanol, respecte el total injectat, s'adsorbeix en la superfície del catalitzador. La figura 3.1 mostra els resultats obtinguts de realitzar isotermes d'adsorció en obscuritat de l'etanol sobre la superfície de TiO_2 (DP25) i quan el reactor no conté catalitzador en el muntatge experimental representat a la figura 2.8. Els resultats indiquen que l'adsorció d'etanol en les parets del sistema és pràcticament insignificant quan el reactor no conté catalitzador, en canvi, la presència de 10,5 mg de TiO_2 (DP 25) en el reactor fa que la quantitat d'etanol adsorbida sobre superfície del catalitzador, en el darrer punt de la isoterma, sigui aproximadament 55 mg/m^3 (això correspon al 45 % de tot l'etanol injectat en el sistema).

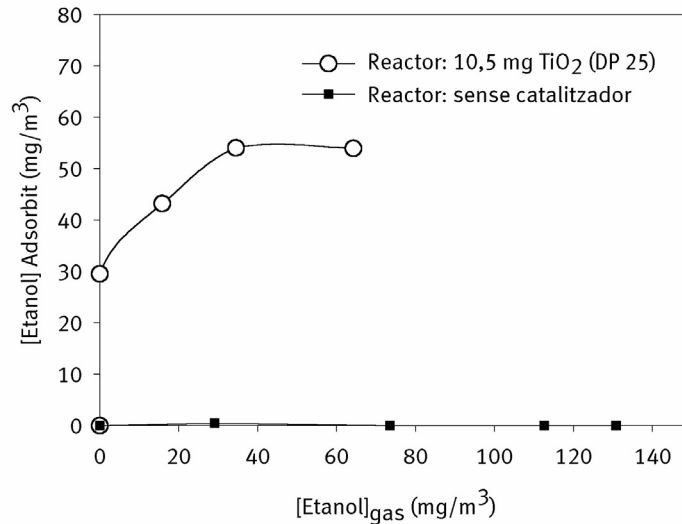


Figura 3.1: *Isotermes d'adsorció en obscuritat de l'etanol. Condicions experimentals: 0 % d'humitat relativa (HR); [Etanol]_{Total injectat}= 118,2 mg/m³; temperatura: 22 °C; massa de catalitzador= 10,5 mg, V_{sistema}: 1067 ml i sistema en recirculació.*

Referent a la isoterma d'adsorció en obscuritat de l'etanol sobre el catalitzador, s'observa que segueix el model de Langmuir, caracteritzat perquè la saturació assoleix un límit que correspon a la formació d'una monocapa sobre el catalitzador.

La figura 3.2 correspon a les isotermes d'adsorció en obscuritat obtingudes en el sistema representat a la figura 2.7. La principal diferència d'aquest sistema és que en lloc de treballar amb el catalitzador en pols, aquest es troba dipositat sobre anells de vidre formant una pel·lícula molt fina.

En aquest cas, i a diferència dels resultats mostrats en la figura 3.1, s'observa que amb el darrer punt de la isoterma obtinguda queden adsorbits 200 mg/m³ d'etanol en el sistema, això correspon a un 15,7% de tot l'etanol injectat quan el reactor no conté els anells de vidre (i per tant tampoc conté catalitzador). D'altra banda, en presència de catalitzador s'adverteix que un cop acabada la isoterma han quedat adsorbits 1100 mg/m³ d'etanol en el sistema; aquesta quantitat correspon a un 47,8 % del total injectat en el sistema.

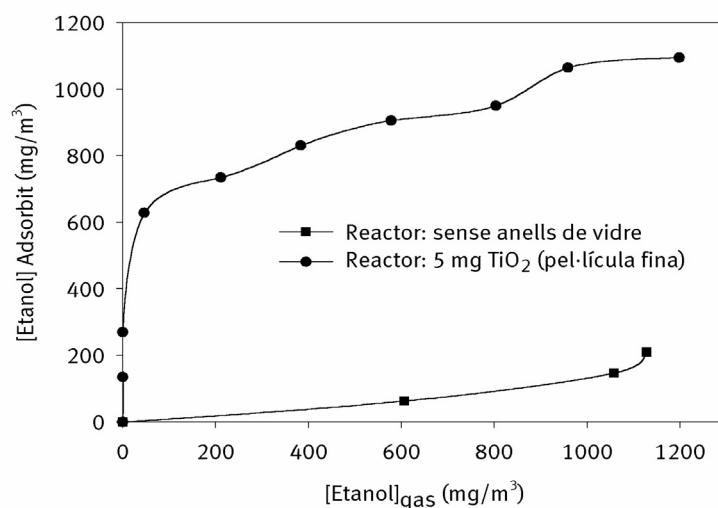


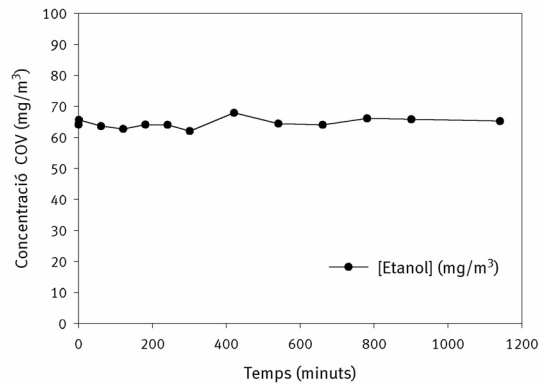
Figura 3.2: *Isoterms d'adsorció en obscuritat de l'etanol. Condicions experimentals: contingut de HR en el sistema és 0%; $[Etanol]_{Total\ injectat} = 1321,1\ mg/m^3$ per a la isoterma feta sense catalitzador i $[Etanol]_{Total\ injectat} = 2265,9\ mg/m^3$ per a la isoterma amb catalitzador; temperatura: $22^{\circ}C$; massa de catalitzador 5 mg; $Q_{recirculació} = 275\ ml/min$; $V_{sistema} = 0,6\ l$ i sistema en recirculació.*

Els resultats representats en la figura 3.2 en cap cas semblen seguir el model d'adsorció de Langmuir. Tenint el compte que el percentatge total d'etanol adsorbit sobre la superfície del catalitzador no és gaire diferent entre els dos tipus de catalitzadors estudiats, però la quantitat de massa utilitzada en la figura 3.1 és el doble de l'altre, es pot deduir que la capacitat d'adsorció que té la pel·lícula fina de TiO_2 és considerablement superior a la que té el TiO_2 (Degussa P25) quan es treballa en pols.

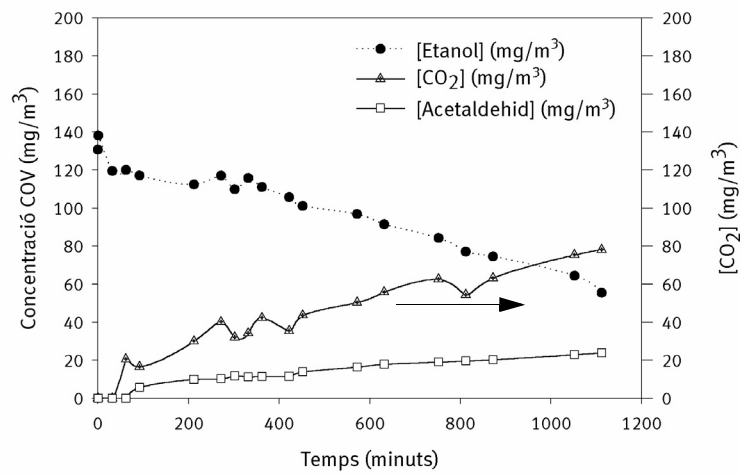
ii) Efecte del catalitzador i de la llum:

S'han realitzat experiments de descomposició de l'etanol en absència de llum i en presència de catalitzador; en absència de catalitzador i sota il·luminació i, finalment s'ha estudiat l'acció combinada de llum i catalitzador. Els resultats obtinguts pel TiO_2 DP25 en pols i TiO_2 en pel·lícula es mostren en la figura 3.3 i 3.4 respectivament.

Gràfic I: Termocatàlisi



Gràfic II: Fotòlisi



Gràfic III: Fotocatàlisi

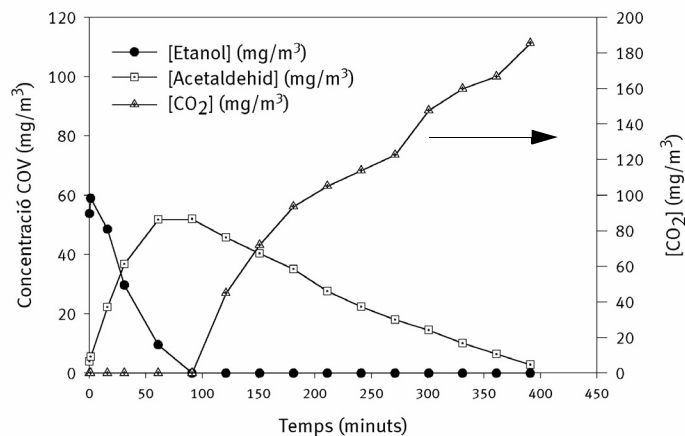


Figura 3.3: Evolució temporal de la concentració d'etanol, l'acetaldehid i la generació de CO_2 en condicions d'obscuritat i 10,5 mg de TiO_2 (DP 25) (gràfic I); sota il·luminació i absència de catalitzador (gràfic II); i amb presència de 10,7 mg de TiO_2 (DP 25) i llum (gràfic III). Condicions experimentals: irradiació amb làmpada de mercuri de mitja pressió; temperatura de 22 °C; HR: 0 % i $[\text{Etanol}]_{\text{total injectat}} = 118,2\text{-}130,8 \text{ mg/m}^3$.

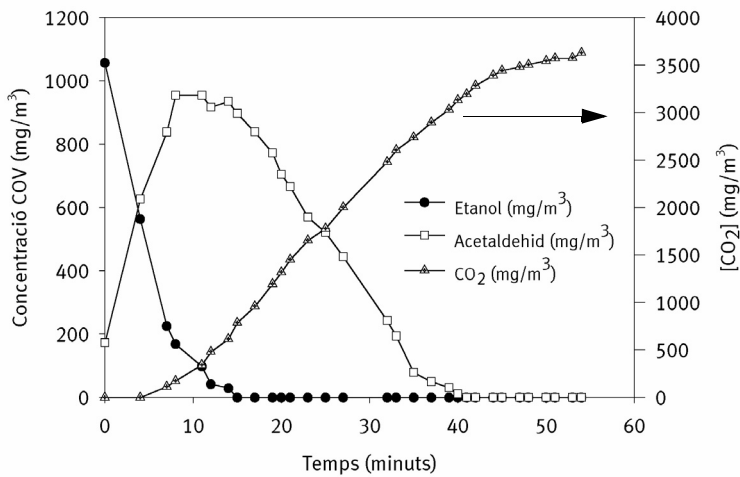
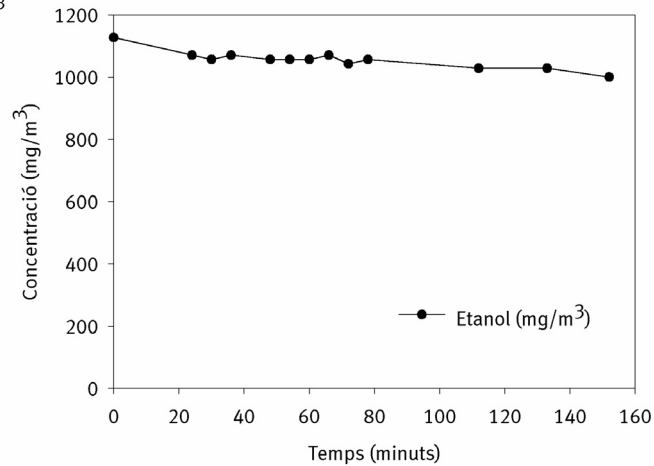
Tal i com s'observa en el gràfic I de la figura 3.3, no hi ha descomposició de l'etanol en absència de llum. Això queda corroborat amb el fet que no es detecta la generació ni d'intermedis ni de CO_2 . Per contra, sota il·luminació però en absència de catalitzador (gràfic II), s'adverteix que hi ha degradació de l'etanol donant lloc a la formació d'acetaldehid, com a intermedi de reacció, i CO_2 com a producte final de la degradació. Segons el gràfic II, en el termini de 18,5 hores s'ha degradat el 57% de l'etanol en fase gas present en el sistema a l'inici d'aquest experiment.

Finalment, l'efecte de la llum observat en el gràfic II es veu intensificat en presència del catalitzador (gràfic III). Així, després d'una hora d'irradiació s'observa la degradació d'un 82 % de l'etanol en fase gas que hi havia a l'inici d'aquest experiment. D'altra banda i com a conseqüència de la descomposició de l'etanol, s'aprecia la generació d'acetaldehid que assoleix un màxim pronunciat just quan ha desaparegut tot l'etanol en fase gas, seguidament també s'adverteix la descomposició d'aquest intermedi, així com una major concentració de CO_2 produït en relació a l'experiment efectuat en absència de catalitzador (gràfic II).

En la figura 3.4 es mostren els resultats obtinguts utilitzant el TiO_2 , com a pel·lícula fina de catalitzador, dipositat sobre anells de vidre.

Gràfic I: Fotòlisi

$[\text{Etanol}]_{\text{Total injectat}}: 1321,1 \text{ mg/m}^3$



Gràfic II: Fotocatàlisi

$[\text{Etanol}]_{\text{Total injectat}}:$

$2265,9 \text{ mg/m}^3$

Figura 3.4: Evolució temporal de la concentració d'etanol, el seu intermedi (acetaldehid) i la generació de CO_2 sota il·luminació i absència de catalitzador i anells de vidre (gràfic I), i amb presència de 5 mg de TiO_2 i llum (gràfic II). Condicions experimentals: irradiació amb fluorescents de llum negra; temperatura de 22°C ; HR: 0 %.

En absència de catalitzador però en presència de llum (gràfic I), només es degrada un 11% de l'etanol en fase gas que hi havia a l'inici de l'experiment, en

el termini aproximat de 150 minuts. A més, no es detecta ni la presència d'intermedis de reacció ni la generació de CO₂. Per altra part, en l'acció combinada de llum i catalitzador (gràfic II), s'oxida un 97% d'etanol en fase gas 15 minuts després d'iniciar l'experiment. En aquest cas, s'observa la formació i posterior degradació de l'acetaldehid i la generació de CO₂ com a producte final de la reacció.

iii) Mecanisme de reacció

L'oxidació fotocatalítica de l'etanol en fase gas i utilitzant el TiO₂ com a catalitzador ha estat força estudiada mitjançant una varietat de mètodes analítics ⁽¹⁻⁷⁾. Els intermedis de reacció que s'han identificat en els diferents treballs duts a terme són: l'acetaldehid, l'àcid acètic, el formaldehid i l'àcid fòrmic ^(1,4-6). Tots aquests estudis semblen coincidir en què el primer intermedi que es genera durant l'oxidació fotocatalítica de l'etanol és l'acetaldehid, però no hi ha un consens en les posteriors etapes d'oxidació fins assolir la mineralització total. Nimlos et al. ⁽²⁾ proposen un mecanisme de reacció seqüencial en què l'acetaldehid és oxidat a àcid acètic, en canvi, Sauer et al. ⁽⁴⁾ i Muggli et al. ^(5,6) proposen que l'acetaldehid és oxidat per reaccions paral·leles. La principal diferència d'aquests mecanismes de reacció està en considerar si l'àcid acètic és o no un intermedi en la generació de formaldehid.

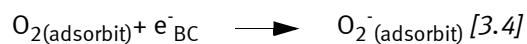
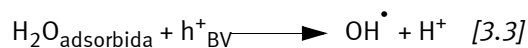
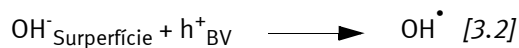
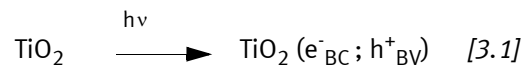
En el present estudi, durant l'oxidació fotocatalítica de l'etanol (gràfic III de la figura 3.3 i gràfic II de la figura 3.4) s'identifica l'acetaldehid en fase gas com el principal intermedi de reacció, i el CO₂ com a producte final de la reacció. En tots dos casos, si no existís l'adsorció en obscuritat de l'etanol abans de la fotocatalisi, la concentració d'etanol a l'inici de l'experiment seria de 118,2 mg/m³ i 2265,9 mg/m³ per les figures 3.3 i 3.4 respectivament. En tots dos casos s'observa que després de la completa desaparició de l'etanol i l'acetaldehid, la concentració de CO₂ generat continua augmentant. Aquest fet es deu a què altres intermedis de reacció (per ex.: àcid acètic, formaldehid, àcid fòrmic, acetat d'etil,...) ⁽²⁻⁷⁾, que no han estat detectats en fase gas i que possiblement estan adsorbits a la superfície del catalitzador, s'estan oxidant. De fet, a partir dels estudis de la desactivació del catalitzador i la seva posterior regeneració que es comenten més endavant (apartat 3.4.4), emprant la cromatografia de gasos acoblada a l'espectrometria de masses (CG-MS), es va fer

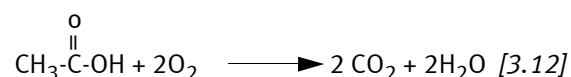
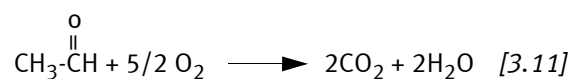
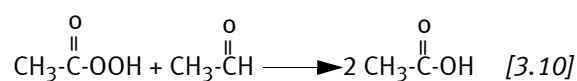
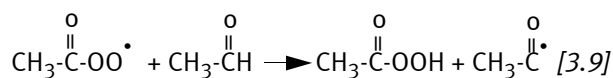
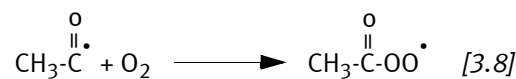
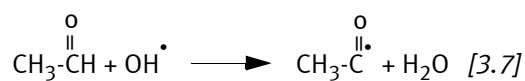
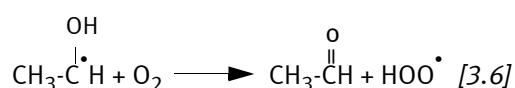
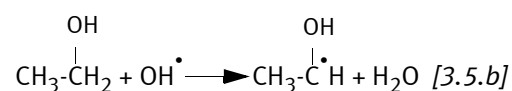
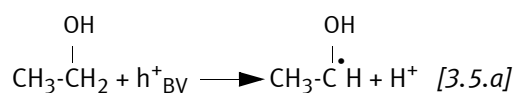
una extracció dels possibles compostos orgànics adsorbits sobre la superfície del semiconductor. El CG-MS va determinar la presència d'àcid acètic. Per tant, l'aparició d'intermedis en fase gas està limitada per la desorció d'aquests de la superfície del catalitzador i no per la reacció.

En els dos gràfics esmentats, la quantitat de CO₂ generada és inferior a la concentració de CO₂ que s'hauria d'esperar que es generés si es produís una total fotomineralització de l'etanol present en el sistema de recirculació i, per tant, en acabar l'experiment el balanç de massa encara no estava tancat.

Observant els gràfics III i II de les figures 3.3 i 3.4, respectivament, i sabent que sobre la superfície del catalitzador queda àcid acètic adsorbit, és possible entendre en el mecanisme de reacció de l'etanol que un cop generat l'acetaldehid, aquest pugui ser oxidat a CO₂ o bé en àcid acètic que posteriorment també és oxidat a CO₂.

En les figures 3.3 i 3.4 s'observa que independentment del tipus de catalitzador emprat, la velocitat de desaparició de l'etanol és major que la corresponent a la desaparició del seu principal intermedi: l'acetaldehid. A més a més, l'oxidació fotocatalítica de l'acetaldehid no s'inicia fins que pràcticament tot l'etanol en fase gas ha desaparegut del sistema, això ens permet sospitar que l'acetaldehid i l'etanol competeixen pels mateixos llocs d'adsorció superficial. Les següents reaccions esquematitzen el mecanisme de reacció que podria tenir lloc en el sistema estudiat ⁽²⁻⁷⁾:





Del mecanisme de reacció anterior, cal dir que la reacció 3.3 només té lloc quan sobre la superfície del TiO_2 hi ha H_2O adsorbida. Es pot observar que la iniciació de l'oxidació de compostos orgànics comença quan l'etanol accepta els forats generats a la BV o bé quan reacciona amb els radicals OH^\cdot . Totes dues reaccions porten a la generació del radical hidroxietil el qual pot reaccionar amb l'oxigen per a formar l'acetaldehid. Un cop format aquest intermedi de reacció es pot oxidar a través de la reacció 3.7, per a donar lloc a la generació del radical acetil. Posteriorment l'oxigen pot atacar aquest radical donant lloc a la generació d'un radical peròxid que, a través d'una sèrie de reaccions, acaba formant àcid acètic, el qual pot ser oxidat a CO_2 i H_2O . No obstant, la reacció 3.11 també indica que és possible que l'acetaldehid sigui directament oxidat a CO_2 i H_2O .

Donat que els gràfics corresponents als experiments de fotocatalisi de les figures 3.3 i 3.4 demostren, com ja s'ha dit anteriorment, que la degradació fotocatalítica de l'acetaldehid comença tan bon punt l'etanol ha desaparegut pràcticament del tot, es pot concloure que aquestes dues espècies estan en competència per la superfície del catalitzador.

3.2 Determinació de l'activitat fotocatalítica de diversos semiconductors

La naturalesa del fotocatalitzador és un dels principals factors que determinarà l'eficiència i la velocitat d'un procés fotocatalític. El TiO_2 és un dels semiconductors més emprats per ser molt actiu en l'oxidació fotocatalítica d'una àmplia varietat de compostos orgànics com ara hidrocarburs, compostos aromàtics, alcohols, aldehids i cetones ⁽⁸⁻¹²⁾. El TiO_2 Degussa P25 és una de les formes del TiO_2 més actives i que ha estat centre d'atenció de nombrosos estudis d'oxidació fotocatalítica. Ja s'ha comentat a la introducció que un dels inconvenients de la fotocatalisi és que el ventall de fotocatalitzadors efectius és baix i, per aquest motiu, bona part de les investigacions fetes en aquest àmbit s'han centrat en modificacions del TiO_2 ^(13,14) o en provar nous materials semiconductors ^(15,16) a fi d'obtenir altres fotocatalitzadors que esdevinguin eficients.

En aquest apartat es mostren els resultats de l'activitat fotocatalítica de diversos semiconductors en pols, alguns d'ells comercials, com ZnO , i d'altres preparats al laboratori, com $\text{ZnO}/\text{ZnWO}_4/\text{WO}_3$ i $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$. L'activitat d'aquests materials ha estat comparada amb l'activitat fotocatalítica del TiO_2 (DP 25) en pols.

El motiu d'estudiar aquests semiconductors està fonamentat en la recerca bibliogràfica. Di Paola et al.⁽³⁰⁾ van demostrar que el sistema WO_3/WS_2 és més actiu que el WO_3 , en el present treball s'ha volgut estudiar el paper fotocatalític del ZnO comercial i quan aquest està combinat amb el WO_3 , que correspon al sistema $\text{ZnO}/\text{ZnWO}_4/\text{WO}_3$. Per altra part, s'ha estudiat el paper fotocatalític del

sistema híbrid $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ a partir del TiO_2 (DP 25) i del $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Aquest òxid de ferro s'ha escollit a partir d'un estudi de Leland et al. ⁽³⁴⁾ en el que demostren que l'estructura gamma és amb la que aconsegueixen una oxidació més ràpida de l'oxalat, que és el compost amb el que aquests autors van fer l'estudi.

3.2.1 Isotermes d'adsorció en obscuritat

Diversos autors han suggerit que l'elevat grau de detoxificació del medi gasós està determinat per una adsorció preliminar del reactant sobre la superfície del semiconductor ⁽¹⁷⁻²⁵⁾. Per tant, la degradació fotocatalítica d'un determinat compost orgànic dependrà tant de les seves propietats químiques (per ex., la seva capacitat per adsorbir-se químicament i reaccionar amb els portadors de càrrega i els radicals fotogenerats) com de les propietats del catalitzador i l'afinitat pel compost i els seus intermedis de reacció ⁽²⁶⁾.

En aquest apartat s'analitza la capacitat d'adsorció dels diversos catalitzadors estudiats i les corbes característiques que descriuen la interacció entre el catalitzador (l'adsorbent) i l'etanol (l'adsorbat) a una temperatura determinada (isotermes d'adsorció) i en condicions d'obscuritat.

La figura 3.5 mostra el gràfic que correspon a les isotermes d'adsorció de l'etanol en obscuritat obtingudes per a diferents catalitzadors, però en les mateixes condicions experimentals. En tots els casos, la quantitat d'etanol adsorbida ha estat normalitzada tenint en compte la massa de catalitzador utilitzada i la seva àrea superficial (els valors de la qual estan exposats a la taula 2.3). Les isotermes representades en aquesta figura es van obtenir amb el sistema dual de la figura 2.5.

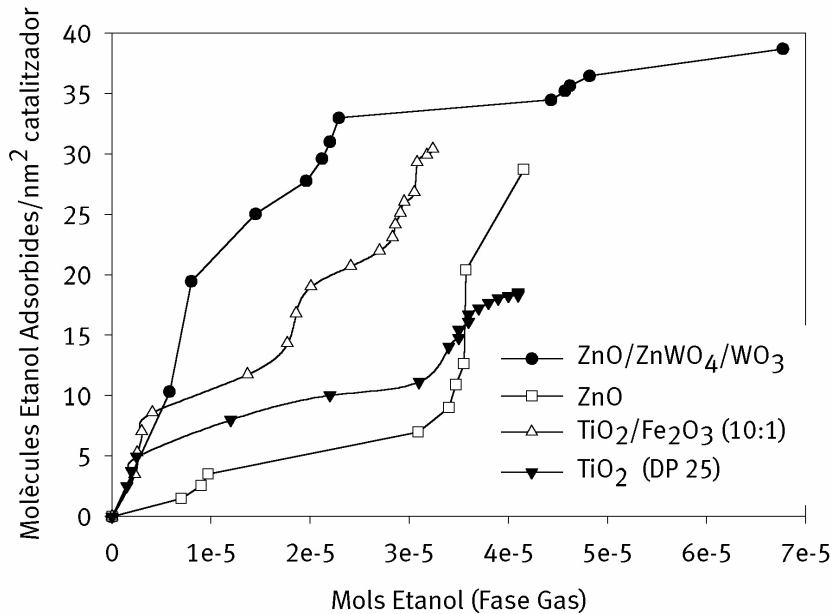


Figura 3.5: Isotermes d'adsorció en obscuritat de l'etanol. Condicions experimentals :0 % HR; temperatura 22 °C; massa de catalitzador 0,1 g; sistema en continu; cabal que circula pel reactor 50 ml/min.

A les isotermes d'adsorció representades en la figura 3.5 es pot veure que en cap cas l'adsorció de l'etanol assoleix un límit de saturació corresponent a la formació d'una monocapa (comportament definit pel model de Langmuir); el comportament observat, sembla indicar que l'adsorció té lloc en múltiples capes. Això pot ser degut a la heterogeneïtat de la superfície del catalitzador i al fet, observat per diversos autors ^(2,26,27), que l'etanol pot adsorbir-se en dos llocs diferents. D'acord amb els cinc tipus d'isotermes definides per Brunauer, Emmett i Teller ⁽²⁸⁾ (apartat 1.3), la isoterma d'adsorció obtinguda pel ZnO/ZnWO₄/WO₃ té les característiques pròpies de la isoterma que aquests autors anomenen tipus IV. Aquest tipus d'isoterma és molt comuna en materials que tenen diferents estructures poroses i es caracteritza perquè el punt on té lloc la inflexió de la corbatura correspon a la formació d'una monocapa, mentre que la part final indica un volum de porus limitat ⁽²⁸⁾. El TiO₂ (DP 25) i TiO₂/Fe₂O₃ (10:1) s'ajusten a les característiques de la isoterma de tipus II, semblant a la de tipus IV excepte que

en aquest cas té lloc la condensació d'etanol en capil·lars i porus, i finalment, la obtinguda per ZnO correspon a la isoterma de tipus III caracteritzada perquè les forces que permeten la formació d'una monocapa són molt dèbils ⁽²⁸⁾. El model de BET, a l'igual que la isoterma de Langmuir, assumeix que l'adsorció és localitzada sobre uns llocs concrets. No obstant, amb el model de BET no hi ha límit en el nombre de capes de molècules, que poden adsorbir-se sobre la superfície del catalitzador.

Amb l'objectiu de poder comparar l'àrea total disponible per adsorbir etanol respecte l'àrea específica i massa utilitzada de cada catalitzador, s'han ajustat els valors experimentals obtinguts en la figura 3.5 al model de BET (equació 3.13).

$$\frac{x}{n_{\text{ads}}(1-x)} = \frac{1}{c\mu} + \frac{(c-1)}{c\mu}x \quad [3.13]$$

on n_{ads} és el nombre de molècules adsorbides sobre la superfície del catalitzador; c és una constant relacionada exponencialment amb la calor d'adsorció de la primera capa i la calor de líquüefacció; x és el quocient entre les molècules del compost en fase gas i les presents en una atmosfera saturada del compost que s'està estudiant (en el nostre cas l'etanol) i μ correspon al nombre màxim de molècules adsorbides en una monocapa. L'ajust dels valors experimentals de la figura 3.5 amb el model de BET correspon a la representació gràfica de $(x/n_{\text{ads}}(1-x))$ versus x que dona lloc a l'obtenció d'una recta de pendent $((c-1)/c\mu)$ i ordenada a l'origen de $1/c\mu$.

A la taula 3.1 es mostren els valors de nombre màxim de molècules adsorbides/nm² (μ) i nombre de monocapes generades (Θ) en finalitzar cada una de les isotermes realitzades. S'ha obtingut μ d'ajustar els resultats experimentals de cada una de les isotermes al model de BET i Θ és el quocient entre el nombre de molècules totals adsorbides en la superfície del catalitzador i el nombre màxim adsorbit en una monocapa.

De les dades de la taula 3.1 s'obté que totes les isotermes estan constituïdes per una monocapa excepte pel TiO₂/Fe₂O₃ (10:1) on se'n formen més de dues.

Taula 3.1: Paràmetres de les isotermes d'adsorció en obscuritat de l'etanol pels diferents catalitzadors. Model aplicat: equació de BET, (r^2) correspon a l'ajust obtingut.

Catalitzador	μ (molècules _{ads} /nm ²)	Θ	r^2	% Etanol adsorbit
ZnO/ZnWO ₄ /WO ₃	32,7	1,0	0,994	13,4 %
ZnO	26,9	1,1	0,995	24,8 %
TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ (10:1)	12,4	2,5	0,985	35,6 %
TiO ₂ (DP 25)	10,9	1,7	0,996	30,9 %

Relacionat amb la taula 3.1 i considerant el nombre màxim de molècules adsorbides que cada catalitzador necessita per a saturar una monocapa, s'observa que el ZnO/ZnWO₄/WO₃ és el que requereix un major nombre de molècules d'etanol adsorbides sobre la seva superfície per arribar a formar una monocapa. Tenint en compte l'àrea de superfície específica (S_{esp}) de cada catalitzador (taula 2.3, pàgina 56), aparentment, sembla que hi ha una relació inversa entre aquest paràmetre i el nombre de molècules requerides per cada catalitzador per a saturar una monocapa (μ), atès que, el catalitzador amb més S_{esp} (el TiO₂) és el que necessita menys quantitat de molècules d'etanol per nm² a fi de poder saturar una monocapa i viceversa.

Per altra part, a la figura 3.5 es demostra que en tots els casos un cop assolida la formació de la primera monocapa, els semiconductors continuen adsorbint etanol sobre la seva superfície. El percentatge d'etanol adsorbit, correspon a tot l'etanol adsorbit, durant el temps que es realitza la isoterma, versus la quantitat d'etanol injectada en el sistema fins assolir, en fase gas, la concentració d'etanol desitjada. Els resultats de percentatge d'etanol adsorbit, permeten comparar la capacitat total d'adsorció dels quatre materials estudiats, considerant el temps de durada de cada isoterma. Tal i com s'adverteix en la taula anterior, aquest percentatge d'adsorció està directament relacionat amb el nombre de monocapes generades en cada cas. A més a més, també es pot apreciar que la capacitat d'adsorció d'aquests materials està també directament relacionada amb la S_{esp} de cada un d'ells. Tot i que el sistema híbrid TiO₂/Fe₂O₃ (10:1) té una S_{esp} menor que el TiO₂ (DP 25), la taula 3.1 ens indica que aquest sistema és el que té major

capacitat d'adsorbir etanol sobre la seva superfície sota condicions d'obscuritat. Aquest resultat ens porta a pensar que l'addició d'òxid de ferro (III) en el TiO_2 (DP 25) afavoreix l'increment de l'adsorció d'etanol sobre la superfície del catalitzador.

3.2.2 Activitat fotocatalítica

Pel que fa a l'activitat fotocatalítica de les mostres estudiades, el gràfic de la figura 3.6 mostra el percentatge d'etanol eliminat de la fase gas en presència dels diferents semiconductors sota il·luminació.

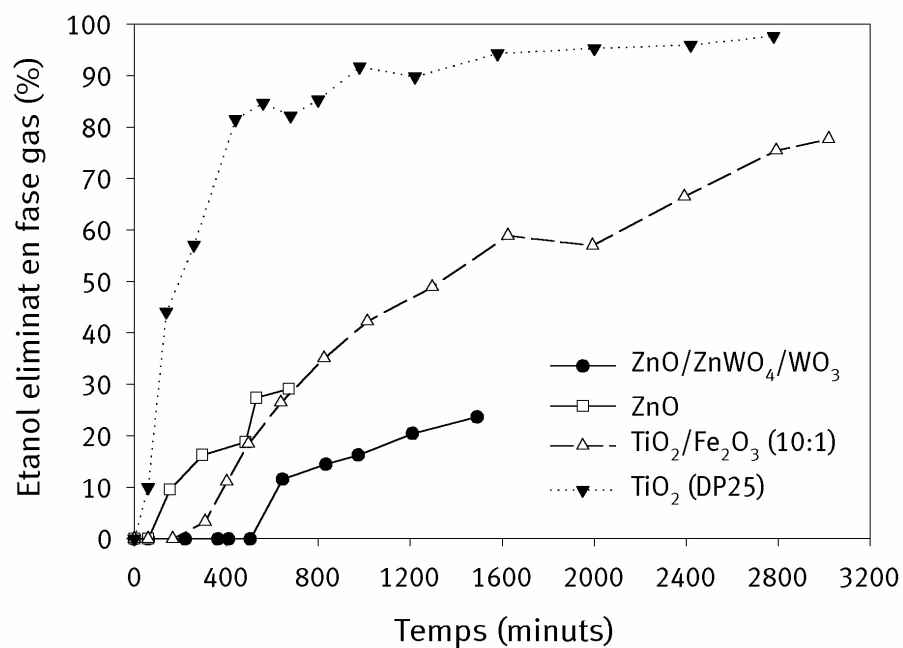


Figura 3.6: Evolució temporal del percentatge d'etanol eliminat en fase gas. Condicions experimentals: irradiació amb làmpada de Hg de mitja pressió; temperatura de 22 °C; HR: 0 %; sistema en recirculació, $Q_R=375$ ml/min i massa de catalitzador 0,1 g.

Els resultats obtinguts en la figura 3.6 indiquen que el percentatge d'eliminació d'etanol va augmentant amb el temps i que, per tant, els quatre catalitzadors manifesten certa activitat fotocatalítica. El percentatge d'eliminació ha estat calculat en funció de la concentració d'etanol en fase gas, just abans d'iniciar cada experiment de fotocatalisi. Així, el TiO_2 (DP 25) és molt més actiu que els altres tres. Per altra part, el ZnO, que és l'altre catalitzador comercial estudiat, té poca activitat fotocatalítica sota les condicions en què s'ha experimentat. Augugliaro et al. ⁽²⁹⁾ també van observar, en unes altres condicions experimentals, que el ZnO és poc actiu durant l'oxidació fotocatalítica del toluè en fase gas.

Pel que fa als altres dos catalitzadors, que han estat preparats al laboratori, es comença a observar certa activitat fotocatalítica a partir de les tres hores, pel $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) o de vuit hores, pel $\text{ZnO}/\text{ZnWO}_4/\text{WO}_3$ d'haver iniciat l'experiment. Di Paola et al. ⁽³⁰⁾, van demostrar que el catalitzador mixte WO_3/WS_2 és molt més actiu que WO_3 per l'oxidació fotocatalítica del fenol. Amb el catalitzador $\text{ZnO}/\text{ZnWO}_4/\text{WO}_3$ es pretenia obtenir un semiconductor que afavorís la separació dels portadors de càrrega fotogenerats i per tant incrementés l'eficiència dels processos fotocatalítics. No obstant, el resultat fotocatalític més desfavorable precisament s'obté amb aquest material.

Per altra part, amb la preparació del $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) es pretén aconseguir un sistema híbrid en què el rendiment fotocatalític sigui elevat gràcies a la presència de l'adsorbent ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) que permet concentrar compostos orgànics prop del TiO_2 (DP25). Tant en aquest cas com amb el $\text{ZnO}/\text{ZnWO}_4/\text{WO}_3$ no es va detectar oxidació d'etanol en fase gas fins unes hores més tard d'iniciar l'experiment, això és degut a què durant aquest temps es va detectar, per cromatografia, un augment de la concentració d'etanol en fase gas respecte la concentració inicial abans de l'inici de la fotocatalisi. Aquest increment de concentració s'atribueix al fenomen de la fotodesorció de l'etanol adsorbit en el catalitzador.

Un fenomen que s'ha observat en tots aquests materials a l'iniciar la fotocatalisi, ha estat la fotodesorció d'una part de l'etanol prèviament adsorbit en la superfície del catalitzador, durant l'elaboració de la isoterma d'adsorció en obscuritat. La

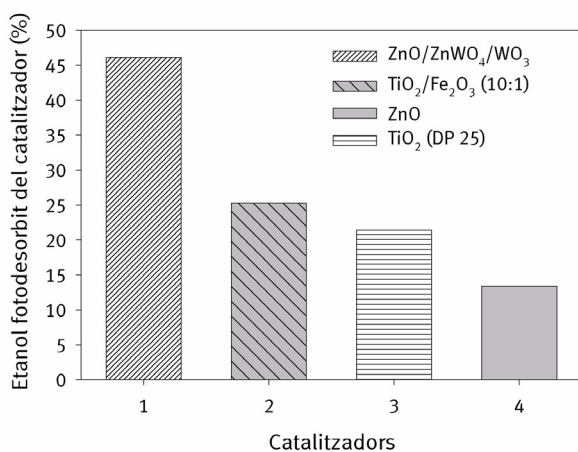


Figura 3.7: Percentatge d'etanol fotodesorbit per a cada catalitzador en iniciar la fotocatalàlisi.

fotodesorció és conseqüència de la modificació de les condicions de la superfície del catalitzador quan absorbeix fotons ⁽³¹⁾. La figura 3.7 mostra el percentatge d'etanol fotodesorbit de cada material respecte la concentració d'etanol en fase gas abans d'iniciar la fotocatalàlisi. Tant el percentatge d'etanol eliminat

en fase gas (figura 3.6) com el de l'etanol fotodesorbit s'han calculat en funció de la concentració d'etanol en fase gas, present en el sistema en recirculació, just abans d'iniciar la fotocatalàlisi. Ja s'ha esmentat en diverses ocasions que, en fase gas, és un requisit que els compostos que es volen oxidat estiguin prèviament adsorbits sobre la superfície del catalitzador. Conseqüentment, si aquests compostos passen fàcilment al medi gasós per fotodesorció, més temps caldrà per a poder assolir la mineralització total dels mateixos, ja que s'han de tornar a adsorbir.

Estudiant el procés dinàmic d'adsorció-fotodesorció de cada un d'aquests materials amb la seva capacitat fotocatalítica observem: el ZnO/ZnWO₄/WO₃ és el que té menys capacitat total per adsorbir etanol en obscuritat (% etanol adsorbit, taula 3.1) i és el que el fotodesorbeix més fàcilment. Per tant, és un material amb poca activitat fotocatalítica perquè hi ha poca quantitat d'etanol adsorbida en la seva superfície sota condicions d'il·luminació. El ZnO té més S_{esp} que el material anterior i per tant també adsorbeix més quantitat d'etanol en obscuritat, en canvi dels quatre catalitzadors, és el que fotodesorbeix menys etanol. No obstant, té menys activitat fotocatalítica que el TiO₂ (DP 25) i això es pot atribuir a una menor adsorció d'etanol en obscuritat. El sistema híbrid, adsorbeix més etanol que el TiO₂ (DP 25) tot i tenir menor S_{esp} . No obstant, no és tan fotocatalíticament actiu com el TiO₂ (DP 25) possiblement perquè sota condicions d'il·luminació fotodesorbeix més etanol (figura 3.7). Finalment, el TiO₂ (DP 25) és el que mostra tenir més activitat fotocatalítica. És el material amb més

S_{esp} dels estudiats, per això és un dels que té més capacitat total per adsorbir etanol en obscuritat i tot i que fotodesorbeix més que el ZnO, atribuïm la seva activitat fotocatalítica a la major S_{esp} que afavoreix un major percentatge d'etanol adsorbit al finalitzar la isoterma.

Fins ara s'ha avaluat l'activitat fotocatalítica d'aquests materials considerant només el percentatge d'etanol eliminat. La figura 3.8a mostra la quantitat màxima d'acetaldehid que s'ha detectat en fase gas per a cada material i la figura 3.8b mostra el percentatge de CO_2 generat al final dels experiments de fotocatalisi.

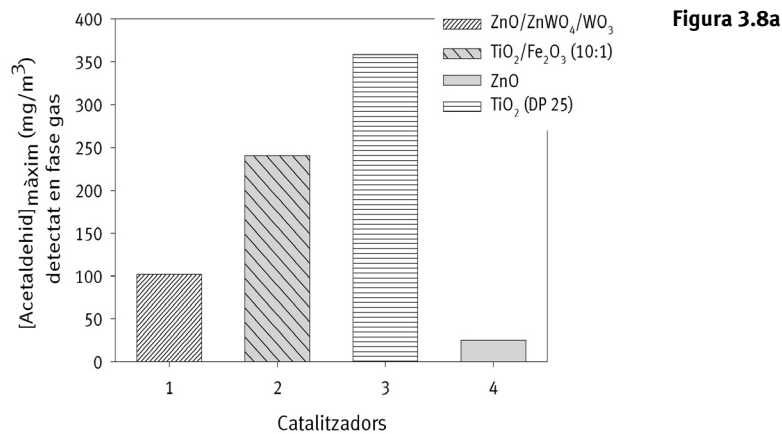


Figura 3.8b

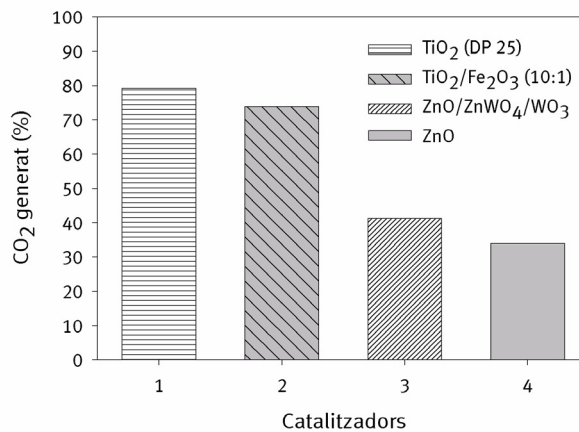


Figura 3.8: Figura 3.8a: Concentració màxima d'acetaldehid obtinguda amb cada un dels catalitzadors i figura 3.8b: percentatge de CO_2 generat al finalitzar cada un d'aquests experiments. Condicions experimentals: irradiació amb làmpada de mercuri de mitja pressió; temperatura 22 °C; HR: 0 %; sistema en recirculació, $Q_R=375$ ml/min; massa de catalitzador 0,1 g.

Segons la figura 3.8a, l'acumulació d'acetaldehid, a partir de l'oxidació fotocatalítica de l'etanol, és més significativa en els catalitzadors que han demostrat tenir més activitat fotocatalítica. Per altra part, el gràfic que mostra el percentatge de CO_2 produït al final de cada experiment indica que, en cap cas, s'assoleix la fotomineralització total de l'etanol i per tant el balanç de massa no queda tancat. Tenint en compte que el CO_2 és el producte final de l'oxidació de l'etanol, la figura 3.8b està d'acord amb el gràfic de la figura 3.6 en què les mostres que oxiden més etanol són també les que generen més CO_2 .

Finalment i amb l'objectiu de quantificar l'activitat fotocatalítica d'aquests catalitzadors, les variacions de les concentracions d'etanol i acetaldehid detectades en fase gas durant la irradiació s'han ajustat al model cinètic de Langmuir-Hinshelwood (LH). Per aquest model s'han obtingut les constants de velocitat d'oxidació de l'etanol (k_1) (taula 3.2) i de l'acetaldehid (k_2) (taula 3.4). El model de LH és molt més apropiat pels processos de fotocatalisi heterogènia que altres models perquè té en compte els processos d'adsorció dels compostos sobre la superfície del catalitzador (K_{ads}), i la velocitat en què té lloc la reacció d'oxidació dels mateixos.

Taula 3.2: Constants de reacció de l'etanol obtingudes pels diferents catalitzadors: (k_1) velocitat d'oxidació de l'etanol i (K_{ads}) constants d'adsorció de l'etanol

Catalitzadors	Model LH:		R^2
	k_1 ($\text{mg}/\text{m}^3\text{min}$)	K_{ads} (mg/m^3) ⁻¹	
ZnO/ZnWO ₄ /WO ₃	1,0 E-2 ($\pm 1,3$ E-3)	1,6 E-3	0,994
ZnO	1,7 E-2 ($\pm 2,9$ E-3)	1,5 E-3	0,994
TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ (10:1)	2,2 E-2 ($\pm 3,6$ E-3)	1,5 E-3	0,991
TiO ₂ (DP 25)	7,8 E-1 ($\pm 1,2$ E-1)	1,6 E-3	0,998

Els paràmetres calculats amb el model de LH s'han obtingut a partir de la forma linealitzada de l'equació integrada d'aquest model que es representa a continuació:

$$\frac{(C_0 - C)}{\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)} = k_1 \frac{t}{\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)} + \frac{1}{K_{ads}} \quad [3.14]$$

on C_0 correspon a la concentració d'etanol en fase gas just abans d'iniciar la fotocatalisi; C és la concentració al llarg del temps (t); k_1 és la constant de velocitat i K_{ads} és la constant d'adsorció sobre la superfície del catalitzador quan està il·luminat. La representació gràfica de $(C_0 - C)/\ln(C/C_0)$ versus $t/\ln(C/C_0)$ ha de donar lloc a una recta de pendent k_1 i ordenada a l'origen $1/K_{ads}$.

Com ja s'ha anat observant al llarg d'aquest apartat, el TiO_2 (DP 25) és el catalitzador que demostra tenir més activitat fotocatalítica, tot i que la constant d'adsorció quan el catalitzador està il·luminat té un valor molt semblant a les obtingudes pels altres catalitzadors..

Si tenim en compte els valors de k_1 amb els de la superfície específica (S_{esp}) de la taula 3.3, sembla ser que es pot establir una correlació positiva entre l'activitat fotocatalítica dels semiconductors estudiats amb la seva S_{esp} , ja que, segons s'observa a la taula 3.3, si la S_{esp} d'un material és petita també té una k_1 petita i viceversa.

Per tant i tal com queda demostrat en la taula 3.3, la millor reactivitat d'un material respecte els altres pot atribuir-se en part a un increment de la S_{esp} , cosa que ja ha estat observada per diversos autors ^(32,33). No obstant, la dependència de la k_1 amb S_{esp} és molt més important pel TiO_2 (DP25) (segons la taula 3.3), que pels restants catalitzadors. Podria aventurar-se que per aquests catalitzadors la disponibilitat de superfície no és determinant de la velocitat de reacció.

Així doncs, podríem dir que aquells catalitzadors amb més S_{esp} han de ser els que, sota il·luminació, tenen el major nombre de llocs superficials. La diferència de llocs superficials quan el catalitzador està il·luminat i quan el catalitzador està

Taula 3.3: Correlació entre l'activitat fotocatalítica de cada catalitzador i la seva superfície específica. Massa de catalitzador emprada: 0,1 g.

Catalitzadors	Model LH:		Àrea Superficial (m ² /g)
	k_1 (mg/m ³ min)	K_{ads} (mg/m ³) ⁻¹	
ZnO/ZnWO ₄ /WO ₃	1,0 E-2 (±1,3 E-3)	1,6 E-3	10,9
ZnO	1,7 E-2 (±2,9 E-3)	1,5 E-3	34,6
TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ (10:1)	2,2 E-2 (±3,6 E-3)	1,5 E-3	53,3
TiO ₂ (DP 25)	7,8 E-1 (±1,2 E-1)	1,6 E-3	57,9

en obscuritat ha de poder justificar que els catalitzadors amb major S_{esp} no són els que tenen, en obscuritat, el major nombre de llocs d'adsorció. Recordem que l'adsorció és fonamental per a explicar l'activitat.

Ja s'ha vist durant l'oxidació fotocatalítica de l'etanol, que en tots els casos té lloc la formació d'acetaldehid gràfic 3.8a, però només s'ha detectat, per cromatografia, l'oxidació d'aquest intermedi en dos casos: TiO₂ (DP 25) i TiO₂/Fe₂O₃ (10:1). La taula 3.4 recull les constants de velocitat de reacció de l'acetaldehid (k_2) obtingudes d'ajustar els resultats experimentals al model de LH. Per aquest model també s'ha obtingut la constant d'equilibri d'adsorció (K_{2ads}). Els valors d'aquestes dues constants es troben en la taula 3.4:

Taula 3.4: Constants de reacció (k_2) i constants d'adsorció (K_{2ads}) de l'acetaldehid obtingudes per a diferents catalitzadors.

Catalitzadors	Model LH:		
	k_2 (mg/m ³ min)	K_{2ads} (mg/m ³) ⁻¹	R^2
TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ (10:1)	2,8 E-3 (±3,8 E-4)	5,5 E-3	0,994
TiO ₂ (DP 25)	1,4 E-1 (±1,2 E-2)	1,4 E-1	0,994

Els valors de la constant de velocitat de reacció de la taula 3.4 demostren que l'oxidació de l'acetaldehid és una reacció més lenta que la corresponent a l'etanol. També en aquests cas, el model de LH indica que el TiO_2 (DP 25) és molt més actiu fotocatalíticament que el $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1).

Les dades a partir de les quals s'han obtingut les constants de la taula 3.4 provenen dels experiments de degradació d'etanol (figura 3.6) a partir del moment en què es comença a detectar, en fase gas, la desaparició de l'acetaldehid. A l'hora d'aplicar el model de LH es considera la concentració inicial d'acetaldehid, C_{A0} , com la concentració màxima detectada en fase gas. El desenvolupament de l'equació de LH per a modelar el comportament de l'acetaldehid correspon a la següent equació 3.15:

$$\frac{(C_A - C_{A0})}{\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right)} = k_2 \frac{t}{\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right)} - \frac{1}{K_{\text{ads}}} \quad [3.15]$$

3.3 Activitat fotocatalítica del $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$

En aquest apartat es duu a terme un estudi més detallat del $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, ja que de tots els catalitzador no comercials estudiats fins ara, aquest és el que ha demostrat tenir més activitat fotocatalítica. Amb aquest material es pretén combinar les propietats fotocatalítiques del TiO_2 (DP 25) amb les del $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com adsorbent i com a fotocatalitzador. D'aquesta manera la presència de l'adsorbent permetrà concentrar l'etanol al voltant del catalitzador, i a més, a mesura que es vagin oxidant els compostos orgànics sobre la superfície del TiO_2 (DP 25), l'acetaldehid i altres intermedis de reacció que es puguin generar seran també adsorbits i posteriorment oxidats. Tenint en compte que l'acetaldehid és altament tòxic en comparació amb l'etanol, amb aquest tipus de sistema híbrid s'aconsegueix prevenir la contaminació secundària originada per aquest intermedi.

Diversos autors ^(32,35-39) han realitzat estudis amb aquests sistemes híbrids en què combinen el TiO_2 amb un material adsorbent. A diferència del nostre cas, el material adsorbent que utilitzen no és fotoactiu, no obstant, demostren que els materials que han preparat tenen més activitat fotocatalítica que el TiO_2 .

Aquest apartat queda estructurat en 4 subapartats. En el primer s'estudia l'activitat fotocatalítica d'aquest material preparat per diferents mètodes. En el segon, s'estudia l'efecte del vapor de l'aigua durant la fotocatàlisi. En el tercer, s'estudia la influència de la disposició de catalitzador i finalment en el quart s'estudia les diferents proporcions de TiO_2 (DP25) en el sistema híbrid .

3.3.1 Influència del mètode de preparació

Un cop demostrat que el $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) té activitat fotocatalítica (apartat 3.2.2) es van preparar més mostres d'aquest catalitzador per quatre procediments diferents, explicats a l'apartat 2.2.1. Les condicions emprades per a preparar aquests materials poden afectar tant les propietats físiques com químiques del material, i això té un efecte en l'activitat fotocatalítica.

A continuació es mostren les imatges obtingudes per microscopia electrònica de rastreig (SEM) de tres d'aquests catalitzadors. Cada figura correspon a un mètode de preparació diferent, la imatge de la dreta de cada figura correspon a un examen més detallat de la superfície del catalitzador. Es pot observar que segons les condicions en què s'ha preparat cada material, la morfologia superficial del catalitzador varia. De fet, diversos autors han coincidit amb la idea que el mètode de preparació d'un catalitzador és un dels factors més importants per a controlar la reactivitat fotocatalítica d'un material ^(40-42,46).

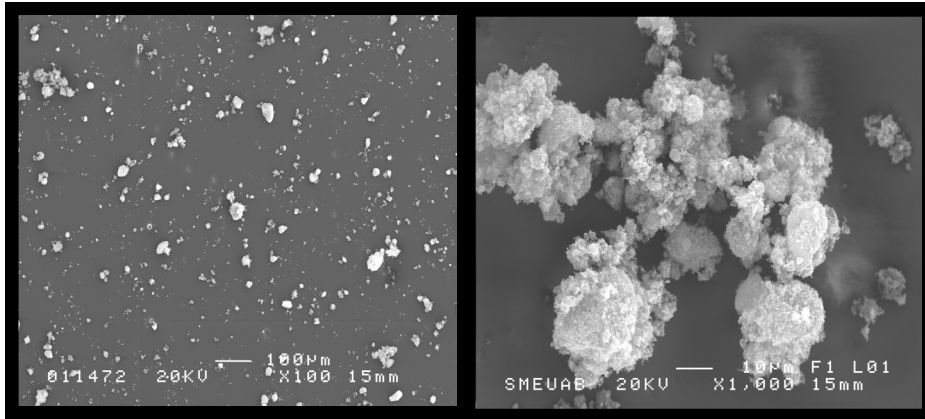


Figura 3.9: Imatges SEM del TiO₂/Fe₂O₃ (10:1) preparat per ultrasons.

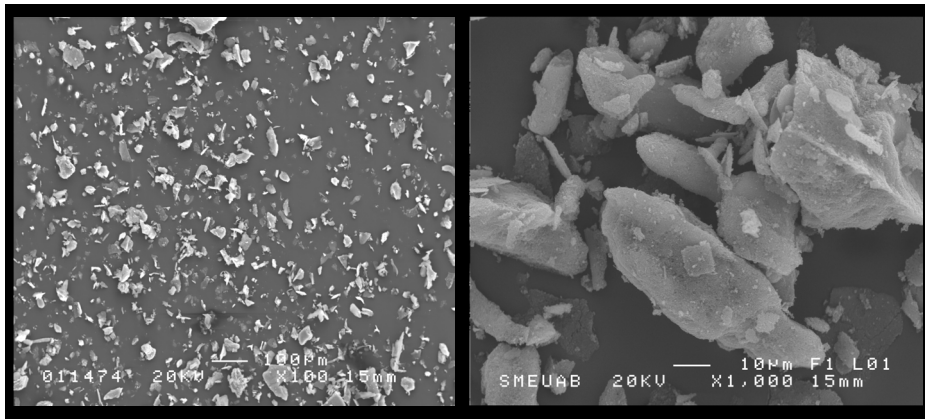


Figura 3.10: Imatges SEM del TiO₂/Fe₂O₃ (10:1) preparat per liofilització.

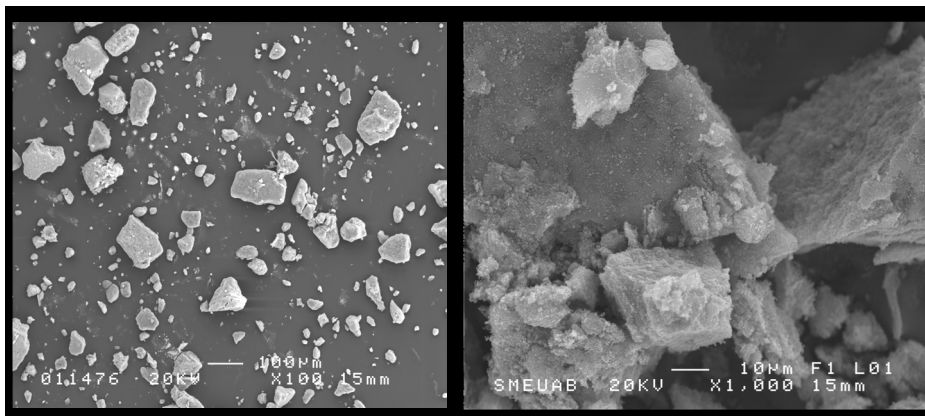


Figura 3.11: Imatges SEM del TiO₂/Fe₂O₃ (10:1) preparat a partir de mesclar els dos materials en etanol (Panreac, 99,5 % de puresa).

Les tres figures anteriors mostren com segons les condicions en què es prepara el $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1), la interacció entre els dos semiconductors, les dimensions i la forma són força diferents. Mitjançant la SEM, els elements amb més pes apareixen més contrastats en la imatge perquè dispersen els electrons. Donat que el ferro té més pes que el titani, el punts més blancs que es poden observar en les micrografies s'atribueixen a la presència del ferro.

En les micrografies de la figura 3.9 es pot observar que en afegir l'òxid de ferro (III) al TiO_2 , el catalitzador conserva l'estructura esponjosa i superfície arrugada característica del TiO_2 (DP 25). Això és degut al fet que la mescla de tots dos components es fa en sec mitjançant l'ultrasons. La imatge de la dreta demostra que no hi ha una distribució uniforme del ferro (que correspon als punts més blancs) sino que tendeix a formar aglomerats sobre la superfície del TiO_2 o bé petits nuclis aïllats. Les partícules tenen una morfologia molt irregular.

Les imatges de la figura 3.10 indiquen un canvi morfològic i textural del catalitzador respecte la figura anterior. En aquest cas, es perd l'esponjositat observada en les imatges de la figura 3.9. Amb la imatge de la dreta, s'observa que per liofilització les partícules tenen un aspecte laminar, de superfície llisa i forma molt irregular. Com en el cas anterior, la distribució de l'òxid de ferro (III) continua sent molt poc uniforme.

Finalment, la figura 3.11 mostra com el fet de mesclar els dos materials amb etanol provoca la formació d'aglomerats compactes, amb gran varietat de dimensions i formes. En aquest cas també es perd l'esponjositat observada en la figura 3.9 i es pot observar que la distribució de l'òxid de ferro (III) és molt poc uniforme.

i) Isotermes d'adsorció en obscuritat

La figura 3.12 mostra la capacitat que té cada un d'aquests catalitzadors per adsorbir l'etanol en condicions d'obscuritat.

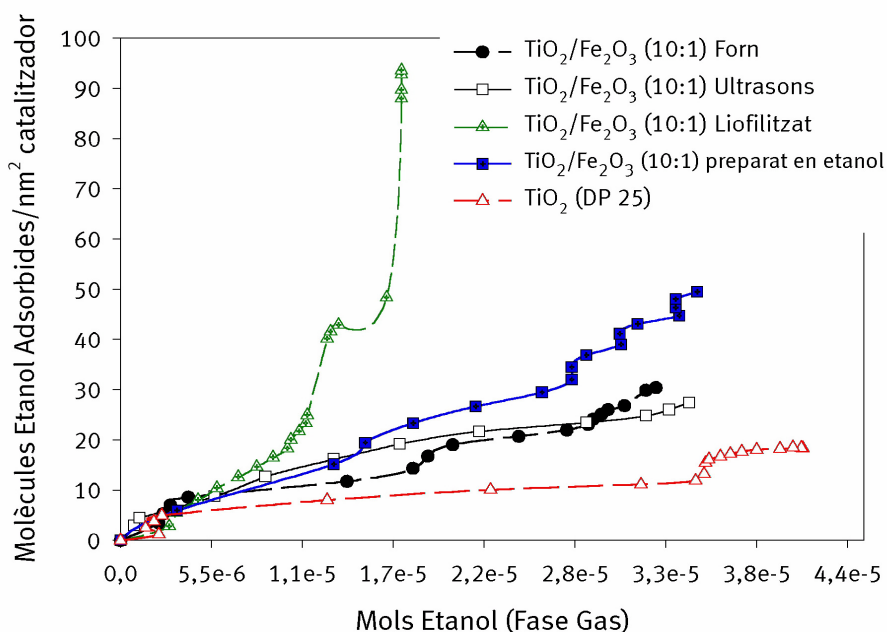


Figura 3.12: Isotermes d'adsorció en obscuritat de l'etanol. Condicions experimentals: 0,1 g de catalitzador; 0% HR; temperatura 22 °C; sistema en continu; cabal que circula pel reactor 50 ml/min.

D'acord amb la figura anterior, el fet d'incorporar γ -Fe₂O₃ en l'estructura del TiO₂ (DP 25) afecta de manera important el procés d'adsorció de l'etanol en obscuritat. En les anteriors micrografies de SEM s'ha demostrat que el mètode en què s'ha preparat cada catalitzador afecta la seva morfologia superficial, per tant, la naturalesa de la superfície de l'òxid juga un paper clau durant l'adsorció del substrat ⁽⁴³⁻⁴⁵⁾.

A la figura 3.12 s'observa que els tres sistemes híbrids que s'han preparat mitjançant l'ús d'aigua o etanol, per a mesclar els dos materials, tenen més capacitat d'adsorció. El catalitzador preparat per ultrasons és l'únic que conserva la morfologia característica del TiO₂ (DP 25), i segons la figura 3.12, en finalitzar totes les isotermes d'adsorció, aquest catalitzador és el que adsorbeix menys

etanol per unitat de superfície dels quatre sistemes híbrids. Per altra part, no es pot apreciar que aquestes isoterms segueixin el model de Langmuir, si no que l'adsorció té lloc en múltiples capes. Per aquest motiu, els resultats experimentals s'han ajustat al model de BET a fi de poder comparar quantitativament tots aquests materials.

Taula 3.5: Paràmetres de les isoterms d'adsorció en obscuritat de l'etanol per a diferents catalitzadors estudiats. Model aplicat: equació de BET.

Catalitzador	μ (molècules _{ads} /nm ²)	Θ	r^2	% Etanol adsorbit
TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ (10:1) Forn	12,4	2,5	0,985	35,6
TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ (10:1) Ultrasons	25,7	1,1	0,993	53,6
TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ (10:1) Liofilitzat	47,6	1,9	0,995	56,8
TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ (10:1) Etanol	28,5	1,9	0,996	52,3
TiO ₂ (DP 25)	10,9	1,7	0,996	30,9

Segons aquesta taula, el nombre màxim de molècules adsorbides perquè es formi una monocapa (μ) és major pels sistemes híbrids que pel TiO₂ (DP25). El catalitzador preparat al forn és l'únic que té un valor de μ molt proper al del TiO₂; aquest és l'únic material que ha estat preparat amb temperatura (150 °C i 200 °C). Aquest catalitzador, tot i tenir la μ més petita dels quatre sistemes híbrids és el material amb què es genera major nombre de monocapes. El catalitzador preparat per liofilització és el que adsorbeix major nombre de molècules d'etanol en una monocapa. En tots els casos es genera més d'una monocapa, excepte el sistema preparat per ultrasons.

Considerant que el percentatge d'etanol adsorbit, dades de la taula 3.5, correspon a la capacitat d'adsorció que té cada un dels materials estudiats en funció dels temps de durada de cada isoterma, podem dir que els resultats de la taula anterior indiquen que la presència de γ -Fe₂O₃ en el TiO₂ (DP 25) afavoreix l'adsorció de l'etanol en el catalitzador. A més a més, la taula 3.5 també ens revela que el mètode de preparació d'un material afecta la seva morfologia que alhora repercuteix en les isoterms d'adsorció en obscuritat de l'etanol.

ii) Efecte de la quantitat d'etanol adsorbida en l'activitat fotocatalítica

Tan bon punt s'il·lumina el catalitzador per a iniciar el procés de fotocatalisi, el primer fenomen que s'observa, en els cromatogrames, és la fotodesorció d'una fracció d'etanol que prèviament ha quedat adsorbida en la superfície del catalitzador. La figura 3.13 mostra el percentatge d'etanol fotodesorbit respecte la concentració en fase gas d'aquesta substància just abans d'iniciar la irradiació del catalitzador.

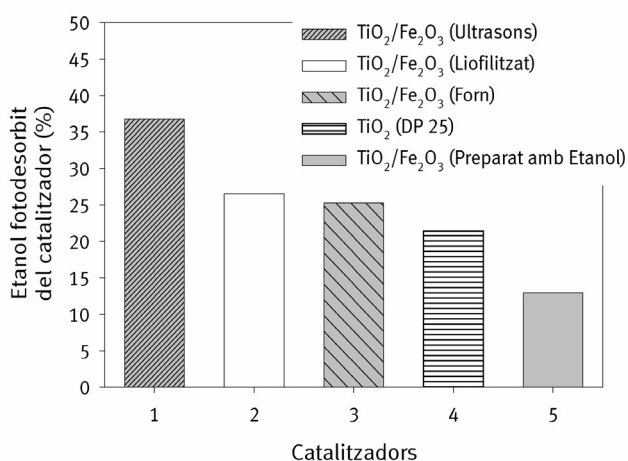


Figura 3.13: Percentatge d'etanol fotodesorbit en cada catalitzador en iniciar la fotocatalisi. Condicions experimentals: làmpada de mercuri de mitja pressió; massa de catalitzador 0,1 g; HR: 0 %; sistema en recirculació; $Q_R = 375$ ml/min i temperatura 22°C .

Segons aquesta figura i exceptuant el que s'ha preparat amb etanol, es fotodesorbeix més quantitat d'etanol en tots els sistemes híbrids que amb el TiO_2 (DP 25). Ja s'ha esmentat anteriorment, que amb aquest sistema híbrid es pretén que l'òxid de ferro (III) actui d'adsorbent de contaminants perquè posteriorment siguin oxidats pel TiO_2 . Per tant, és possible que el pic de fotodesorció sigui més significatiu en els sistemes híbrids perquè també adsorbeixen més etanol (veure taula 3.5). D'altra banda, el catalitzador preparat per ultrasons és el que té més facilitat per a tornar a alliberar en fase gas part de l'etanol adsorbit tan bon punt és il·luminat. És interessant tornar a recordar que aquest és l'únic dels quatre materials preparats que conserva la morfologia del TiO_2 (DP 25). El percentatge fotodesorbit amb aquest catalitzador és 1,7 vegades superior al TiO_2 (DP 25),

segons els resultats representats en la figura 3.13. Tenint en compte els valors de S_{esp} (taula 2.3) que indiquen que no hi ha una marcada diferència aquests dos tipus de catalitzadors, tot sembla indicar que el paper del material $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ és d'adsorbent. En general, comparant els resultats de la taula 3.5 amb el gràfic de la figura 3.13 no sembla que existeixi una correlació entre la capacitat de cada material per adsorbir etanol en obscuritat i la facilitat que després té per a fotodesorbir-lo.

En la figura 3.14 es representa l'evolució temporal de l'etanol oxidat en fase gas, a fi de poder avaluar l'activitat fotocatalítica de cada un d'aquests materials, i d'intentar establir una relació amb el mètode com s'han preparat, i el paper que juga l'òxid de ferro (III) respecte el catalitzador que no en conté.

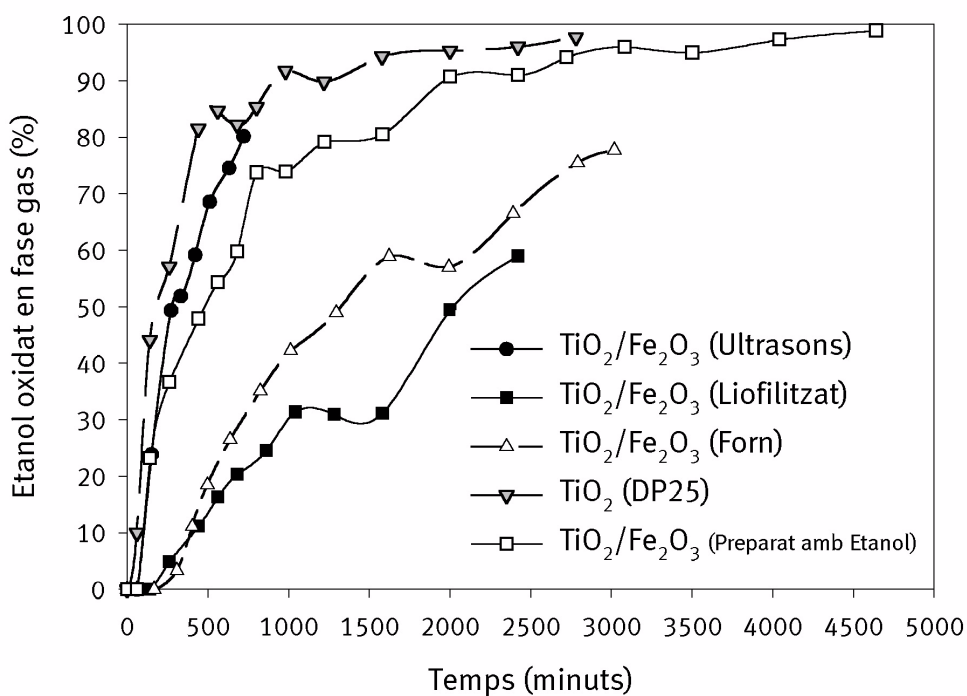


Figura 3.14: Evolució temporal del percentatge d'oxidació de l'etanol. Condicions experimentals: irradiació amb làmpada de mercuri de mitja pressió; temperatura de 22°C ; HR: 0 %; sistema en recirculació, $Q_R = 375 \text{ ml/min}$ i massa de catalitzador: 0,1 g.

Tal com s'observa en la figura 3.14, l'activitat fotocatalítica del catalitzador depèn molt del modus de preparació. Segons el gràfic anterior, en cap cas els sistemes híbrids estudiats tenen més activitat fotocatalítica que el TiO_2 (DP 25). No obstant, el sistema preparat per ultrasons és el més actiu respecte els altres tres.

A fi de poder avaluar quantitativament el comportament fotocatalític d'aquests materials, a la següent taula s'exposen les constants de velocitat d'oxidació de l'etanol (k_1) així com les constants d'equilibri d'adsorció (K_{ads}). Aquests paràmetres s'han obtingut d'ajustar els resultats experimentals al model cinètic de LH (equació [3.14]).

Taula 3.6: Constants de reacció de l'etanol obtingudes pels diferents catalitzadors: (k_1) de velocitat d'oxidació de l'etanol i (K_{ads}) constant d'adsorció de l'etanol.

Catalitzadors	Model LH: k_1 ($\text{mg}/\text{m}^3 \text{min}$)	K_{ads} (mg/m^3) ⁻¹	R^2
TiO_2 (DP 25)	7,8 E-1 ($\pm 1,2$ E-1)	1,6 E-3	0,998
$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Forn)	2,2 E-2 ($\pm 3,6$ E-3)	1,5 E-3	0,991
$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Ultrasons)	3,5 E-1 ($\pm 7,3$ E-2)	1,8 E-3	0,991
$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Liofilitzat)	2,2 E-2 ($\pm 1,8$ E-3)	1,7 E-3	0,997
$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Preparat amb etanol)	3,2 E-1 ($\pm 2,6$ E-2)	1,6 E-3	0,998

Segons la k_1 obtinguda pel model de LH, dels quatre sistemes híbrids, el que s'ha preparat per ultrasons té major activitat fotocatalítica i el liofilitzat i el preparat al forn són els menys actius en les condicions experimentals estudiades. Malgrat que el catalitzador preparat per ultrasons és el més actiu dels quatre sistemes híbrids preparats, la constant de velocitat del procés d'oxidació de l'etanol continua sent menor que la constant obtinguda amb el TiO_2 (DP 25).

Ja s'ha dit que el mètode usat per a preparar un catalitzador afecta la cinètica del procés fotocatalític. Possiblement, aquesta diversitat de resultats que s'obté en els sistemes híbrids és conseqüència de la intensitat amb què queda adsorbit l'etanol sobre la superfície d'aquests materials. És a dir, cal preguntar-se si l'etanol és fortament adsorbit en el γ - Fe_2O_3 i això dificultarà la posterior difusió d'aquesta espècie cap al TiO_2 .

Segons els valors de la taula 3.5 es pot veure que el catalitzador preparat per ultrasons necessita gairebé la meitat de molècules d'etanol adsorbides en la seva superfície per a formar una monocapa respecte al sistema liofilitzat. Per tant, el material preparat per ultrasons no és dels que té més capacitat d'adsorció per nm^2 en obscuritat, no obstant, és amb el que l'etanol es fotodesorbeix amb més facilitat (figura 3.13); per altra part, és el que demostra tenir més activitat fotocatalítica respecte als altres tres sistemes híbrids. Tot això sembla indicar que la difusió de l'etanol adsorbit per l'òxid de ferro (III) cap al TiO_2 és veu afavorida en aquest catalitzador. A més, el fet que en aquest cas es preserva la morfologia característica del TiO_2 (DP 25) es pot associar amb l'elevada eficiència fotocatalítica que té respecte els altres tres materials.

L'activitat fotocatalítica dels altres tres sistemes híbrids és significativament menor. Amb les micrografies de SEM s'ha demostrat que dos d'aquests materials no conserven l'estructura d'esponjositat pròpia del TiO_2 (DP 25). L'absència d'aquesta estructura podria explicar perquè el seu rendiment és menor. Centrant-nos amb el material obtingut per liofilització, l'eficiència fotocatalítica del qual és molt baixa, es pot veure que en obscuritat és el que necessita major nombre de molècules d'etanol adsorbides en la seva superfície per arribar a generar una monocapa. Quan s'il·lumina, el percentatge d'etanol que es fotodesorbeix és força semblant a l'assolit pel TiO_2 (DP 25) i pel $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (forn). Conseqüentment, la poca activitat fotocatalítica que demostra tenir aquest material podria ser conseqüència de la intensitat en què l'etanol queda fixat en l'adsorbent i la dificultat que posteriorment té per a ser difós cap al TiO_2 .

Pel que fa a les constants d'adsorció (K_{ads}), quan els catalitzadors es troben sota processos d'il·luminació, taula 3.6, es pot dir que la diferència de valors obtinguts en cada cas és poc significativa, tot i que el sistema preparat per ultrasons és el que obté una constant d'adsorció lleugerament superior a la dels altres materials estudiats.

Exceptuant el sistema $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (liofilitzat), en la resta de materials s'observa també la formació d'acetaldehid, a mesura que desapareix l'etanol en fase gas, i la posterior oxidació d'aquest intermedi tan bon punt l'etanol ha deixat de detectar-se en fase gas. Encara que només es va assolir la total oxidació d'aquest intermedi pel cas del $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (preparat amb etanol), en els casos restants es van obtenir suficients punts experimentals per a calcular la velocitat en què s'oxida aquesta substància en cada material.

La figura 3.15 mostra el percentatge d'acetaldehid oxidat dues i deu hores després d'haver iniciat la seva fotodegradació, per a cada un dels materials estudiats en aquest apartat.

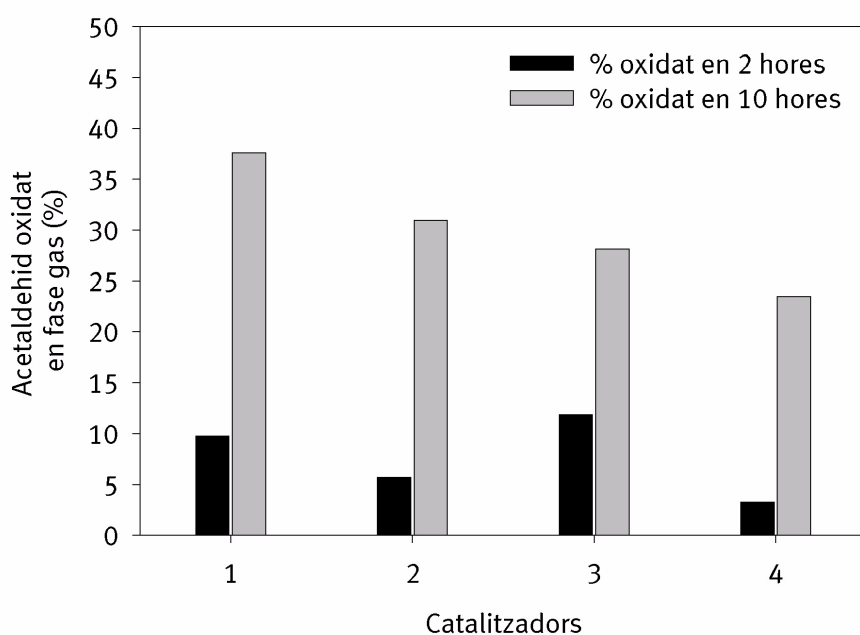


Figura 3.15: Percentatge d'acetaldehid oxidat 2 i 10 hores després d'haver iniciat la degradació fotocatalítica d'aquest intermedi. (1): $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Ultrasons); (2): TiO_2 (DP 25); (3): $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Preparat amb etanol); (4): $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Forn). Condicions experimentals: irradiació amb làmpada de mercuri de mitja pressió; temperatura de 22°C ; HR: 0 %; sistema en recirculació, $Q_R = 375$ ml/min i massa de catalitzador: 0,1 g.

El percentatge d'acetaldehid oxidat, en els dos períodes de temps considerats en la figura anterior, s'ha calculat en funció de la concentració màxima d'acetaldehid detectada en fase gas per a cada material estudiat, i que es genera a partir de l'oxidació de l'etanol. Encara que en el plaç de 10 hores no s'ha obtingut la fotodegradació total d'aquesta espècie, qualitativament es podria dir que fins aquest període de temps el material preparat per ultrasons és el que afavoreix que l'oxidació fotocatalítica de l'acetaldehid tingui lloc més ràpidament.

A la taula 3.7 es recullen els paràmetres cinètics corresponents a l'oxidació de l'acetaldehid. Aquests paràmetres s'han obtingut de l'anàlisi de l'evolució temporal de la concentració d'aquest intermedi, en presència dels diferents catalitzadors estudiats.

Taula 3.7: Constants de velocitat d'oxidació (k_2) i d'adsorció (K_{2ads}) de l'acetaldehid obtingudes per a diferents catalitzadors.

Catalitzador	Model LH:		R^2
	k_2 ($\text{mg}/\text{m}^3\text{min}$)	K_{2ads} (mg/m^3) ⁻¹	
TiO ₂ (DP 25)	1,4 E-1 ($\pm 1,2$ E-2)	1,4 E-1	0,994
TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ (Forn)	2,8 E-3 ($\pm 3,8$ E-4)	5,5 E-3	0,994
TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ (Ultrasons)	1,1 E-2 ($\pm 3,0$ E-3)	9,1 E-3	0,990
TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ (Preparat amb etanol)	1,8 E-2 ($\pm 2,0$ E-3)	9,9 E-3	0,991

Amb els resultats de la taula 3.6, s'ha dit que la reacció d'oxidació de l'etanol es veu més afavorida amb el catalitzador és preparat per ultrasons que amb els altres tres sistemes híbrids. Tot i això, la constant de velocitat d'oxidació de l'etanol ens indica que el procés té lloc en el doble de temps que en el cas del TiO₂ (DP 25). Tenint en compte aquests resultats, en la taula 3.7 s'adverteix que la constant de velocitat d'oxidació de l'acetaldehid segueix la mateixa tendència que en el cas de l'etanol. Altre cop el TiO₂ (DP 25) continua sent més actiu que els altres catalitzadors.

Comparant les taules 3.6 i 3.7 també s'aprecia que sota il·luminació, la constant d'adsorció de l'acetaldehid és més elevada que la de l'etanol.

3.3.2 Influència del vapor d'aigua

Nombrosos estudis han demostrat que el vapor d'aigua juga un paper molt ambigu en els processos de fotocàlisi heterogènia en fase gas. Alguns autors coincideixen en afirmar que la influència del vapor d'aigua per a incrementar o reduir la velocitat de reacció d'un procés fotocatalític depèn del reactiu i de la concentració de l'aigua ^(8,47-51).

En el mecanisme de reacció esquematitzat en l'apartat 3.1, la reacció 3.3 demostra que la presència de vapor d'aigua és necessària per a evitar la recombinació dels portadors de càrrega. Segons el mecanisme proposat, tant els anions hidròxid (OH⁻) presents en la superfície del catalitzador, com les molècules d'aigua poden reaccionar amb els forats de la BV donant lloc a la generació de radicals hidroxil (OH[•]). Per altra part, durant un procés fotocatalític té lloc el consum continu de radicals hidroxil. Alguns autors han observat que per a mantenir l'activitat del catalitzador cal anar rehidroxilant la seva superfície ^(8,29,52,53), cosa que s'aconsegueix amb la presència de vapor d'aigua evitant-ne la seva desactivació. No obstant, és important trobar un equilibri adequat entre l'adsorció i el consum de les molècules d'aigua, ja que, si el seu contingut és molt elevat o bé la concentració de reactiu és molt baixa, en aquest cas el vapor d'aigua pot inhibir els processos d'oxidació fotocatalítica. Cal tenir en compte que les molècules d'aigua competeixen amb els reactius per adsorbir-se en els llocs actius de la superfície del catalitzador ^(11,27,50,52,54).

En l'apartat anterior s'ha demostrat que el sistema híbrid TiO₂/Fe₂O₃ (10:1) preparat per ultrasons té suficient activitat fotocatalítica com per a ser comparable amb el TiO₂ (DP 25). Els resultats esmentats fins aquest punt, s'han obtingut en experiments en absència de vapor d'aigua en la recirculació. A continuació s'analitza la influència del vapor d'aigua en l'oxidació fotocatalítica de l'etanol i el seu intermedi, l'acetaldehid.

i) Isotermes d'adsorció en obscuritat

La figura següent mostra dos gràfics que corresponen a l'efecte de diferents percentatges d'humitat relativa (HR) en les isotermes d'adsorció del TiO_2 (DP 25) (figura 3.16a) i del $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) preparat per ultrasons (figura 3.16b).

Figura 3.16a

Catalitzador:
 TiO_2 (DP 25)

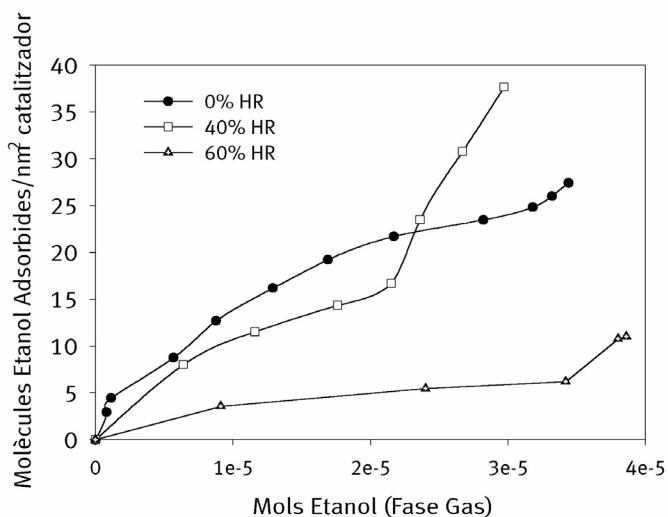
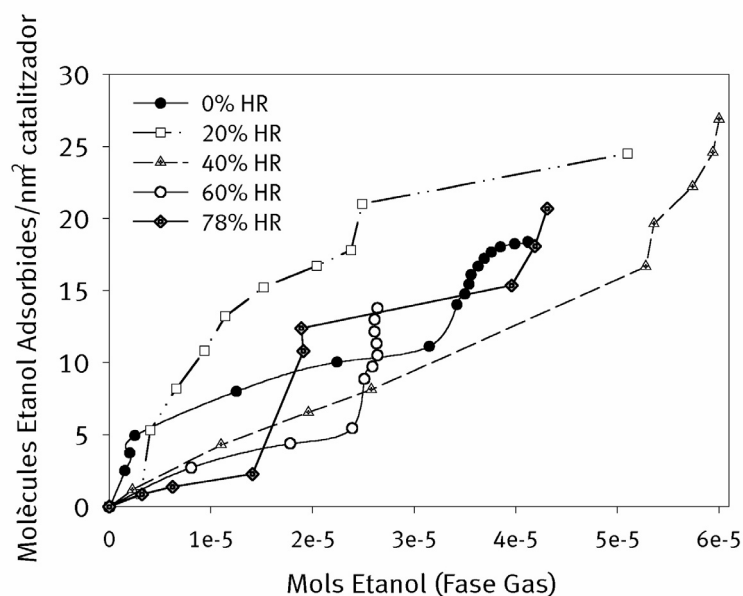


Figura 3.16b

Catalitzador: $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1)
ultrasons

Figura 3.16: Efecte del contingut de vapor d'aigua en les isotermes d'adsorció en obscuritat de l'etanol. Condicions experimentals: massa catalitzador: 0,1 g; temperatura 22 °C; sistema en continu; cabal que circula pel reactor 50 ml/min. Figura 3.16a: catalitzador TiO_2 (DP 25). Figura 3.16b: catalitzador $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) preparat per ultrasons.

Quan el contingut d'humitat relativa en fase gas és zero, l'etanol pot adsorbir-se en tots els llocs disponibles de la superfície del catalitzador. No obstant, la presència d'aigua pot bloquejar alguns d'aquests llocs. Segons Pilkenton et al.⁽²⁷⁾ encara que l'aigua i l'etanol competeixen pels mateixos llocs superficials, l'aigua s'adsorbeix més fortament en la superfície del catalitzador i per tant desplaça a l'etanol. Les isoterms amb més contingut de vapor d'aigua (HR del 40%, 60% i 78%) es caracteritzen pel gran increment d'etanol adsorbit en el catalitzador, després d'assolir la formació d'una monocapa, respecte a la quantitat d'etanol en fase gas que s'ha introduït en el sistema. En canvi, quan la HR en el reactor és baixa (0% i 20%) sembla ser que l'etanol tendeix a assolir un punt de saturació a partir del qual encara que s'incrementi el seu contingut en fase gas, no s'observa un augment de la quantitat adsorbida.

La figura 3.16b correspon a les isoterms obtingudes en obscuritat pel sistema híbrid $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) preparat per ultrasons. L'adsorció d'etanol en el sistema híbrid sembla que es veu molt més afectada per la presència de vapor d'aigua. Segons aquest gràfic, l'increment de la HR afecta molt més l'adsorció de l'etanol que en el cas d'utilitzar TiO_2 (DP 25). Exceptuant la corba obtinguda al 60% de HR, en els dos casos restants, l'adsorció en obscuritat d'etanol és superior que la observada pel TiO_2 (DP 25). Per altra part, en les isoterms de la figura 3.16b no s'observa un important creixement del nombre de molècules d'etanol adsorbides per poca quantitat introduïda en fase gas com sí s'observa en el cas de la figura 3.16a. Cal destacar que quan en el sistema híbrid la HR és del 60%, el procés d'adsorció d'etanol és veu negativament afectat. En el gràfic 3.16b, si considerem els mols d'etanol en fase gas de $3 \cdot 10^{-5}$, s'observa que en la isoterma del 60% de HR es deixa d'adsorbir un 80% menys d'etanol que quan el sistema es troba al 0% de HR.

Les isoterms representades en la figura 3.16b indiquen que l'adsorció també té lloc en diverses capes. Tampoc en aquest cas, les isoterms d'adsorció segueixen el model de Langmuir. En la taula 3.8 es mostren els paràmetres obtinguts d'ajustar els resultats experimentals d'aquestes isoterms a l'equació de BET (equació 3.13).

Taula 3.8: Paràmetres de les isoterms d'adsorció en obscuritat de l'etanol segons diferents percentatges d'humitat relativa (HR) pel TiO_2 (DP 25) i $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1).

Catalitzadors	μ (molècules _{ads} /nm ²)	Θ	r^2	% Etanol adsorbit
TiO_2 (DP 25) 0% HR	10,9	1,7	0,996	30,9
TiO_2 (DP 25) 20% HR	17,4	1,5	0,994	39,7
TiO_2 (DP 25) 40% HR	16,9	2,2	0,997	30,4
TiO_2 (DP 25) 60% HR	5,17	2,9	0,993	26,2
TiO_2 (DP 25) 78% HR	4,60	3,9	0,999	33,0
$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) 0% HR	25,7	1,1	0,993	53,6
$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) 40% HR	20,5	1,9	0,995	44,6
$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) 60% HR	5,64	2,0	0,973	17,0

Aquesta taula mostra que en tots els catalitzadors el nombre màxim de molècules adsorbides en una monocapa és menor cada cop que s'incrementa el contingut de vapor d'aigua en el sistema. Per tant, això confirma que l'aigua està desplaçant a l'etanol dels llocs actius de la superfície del catalitzador on es podria quedar adsorbit. Respecte als resultats obtinguts amb el TiO_2 (DP 25), l'increment de la HR en el sistema comporta la generació de múltiples capes. Això sembla indicar que sobre l'aigua adsorbida en la superfície del TiO_2 es poden adsorbir noves monocapes d'etanol.

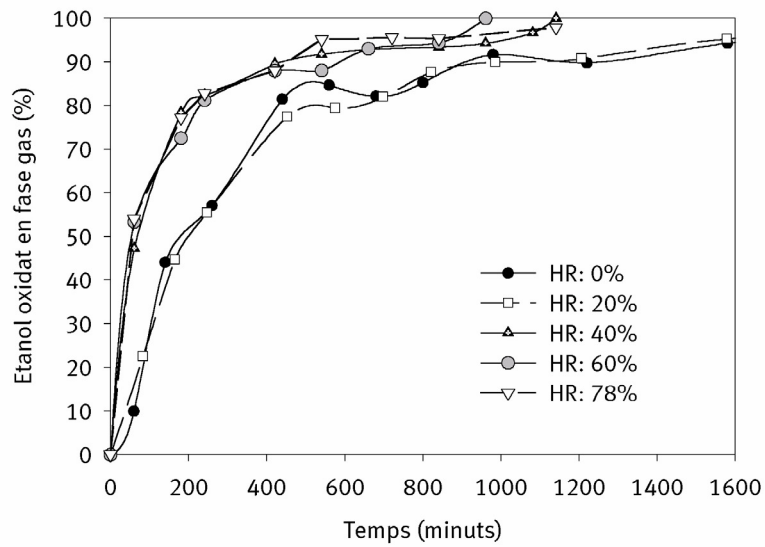
Pel que fa al sistema híbrid, els resultats de la taula 3.8 indiquen que en augmentar el percentatge d'humitat relativa en el sistema, disminueix la capacitat d'adsorció total d'aquest catalitzador per l'etanol (dades de % d'etanol adsorbit).

ii) Activitat fotocatalítica

En l'anterior apartat s'ha demostrat que la presència de vapor d'aigua en el sistema afecta considerablement l'adsorció de l'etanol en la superfície dels dos catalitzadors que són objecte d'estudi. Tot seguit s'estudiarà si un major o menor percentatge de HR retarda o no l'oxidació fotocatalítica de l'etanol i l'acetaldehid.

La figura següent mostra quin efecte té el diferent contingut de vapor d'aigua en el percentatge d'oxidació de l'etanol al llarg del temps.

Gràfic 3.17a:
0,1 g TiO_2 (DP 25).



Gràfic 3.17b:
0,1 g $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1)

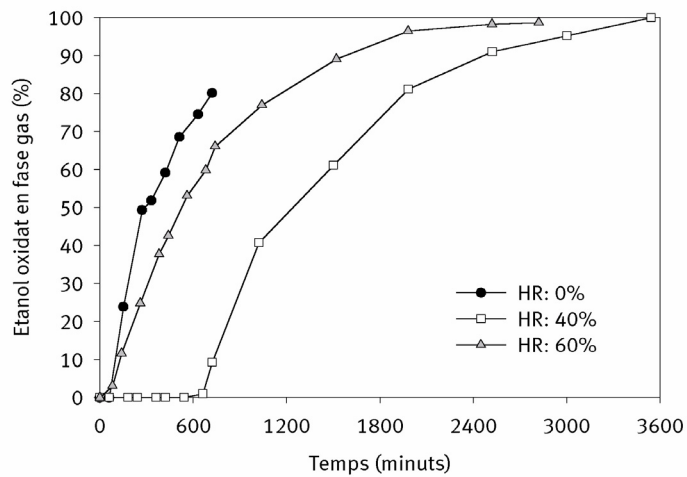


Figura 3.17: Evolució temporal del percentatge d'oxidació de l'etanol. Condicions experimentals: irradiació amb làmpada de mercuri de mitja pressió; temperatura de 22 °C; sistema en recirculació, $Q_R = 375$ ml/min. Figura 3.17a: 0,1 g TiO_2 (DP 25) i figura 3.17b: 0,1 g $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) preparat per ultrasons.

Amb els dos gràfics de la figura 3.17 s'observa que el vapor d'aigua afecta de manera diferent la reacció d'oxidació fotocatalítica de l'etanol segons el tipus de catalitzador emprat. En el cas del TiO_2 (DP25), un increment del percentatge de HR en el sistema afecta positivament la reacció. Així en els experiments amb HR igual o superior al 40%, s'assoleix el 90% d'etanol oxidat al voltant dels 400 minuts, mentre que els dos experiments amb menor contingut de vapor d'aigua aquest percentatge d'oxidació s'aconsegueix al voltant dels 900 minuts.

En el cas del $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) aparentment el vapor d'aigua retarda l'oxidació de l'etanol en fase gas. No obstant, l'etanol s'oxida més ràpidament en la reacció realitzada al 60% de HR que en la del 40% de HR. Segons s'ha comentat abans, la presència de vapor d'aigua en el sistema disminueix considerablement l'adsorció de l'etanol en la superfície d'aquest catalitzador. És possible que la competència que s'estableix entre l'aigua i l'etanol sigui molt més important en el sistema híbrid que en el TiO_2 (DP 25) degut a la presència de l'òxid de ferro (III).

Un altre tret que diferencia aquests dos gràfics és la fotodesorció de l'etanol a l'inici de la fotocàlisi. En el cas del TiO_2 (DP 25), tan bon punt s'inicia la reacció ja s'escau l'oxidació de l'etanol en fase gas. En certa manera és lògic no detectar fotodesorció de l'etanol en incrementar el percentatge de HR en el sistema ja que segons s'ha vist, el vapor d'aigua redueix considerablement l'adsorció de l'etanol. En canvi, pel $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) malgrat que la quantitat d'etanol adsorbida en obscuritat es veu molt reduïda amb l'increment de HR, en aquest cas, sí es produeix fotodesorció d'etanol. Aquest fenomen és especialment important quan l'experiment conté 40% de HR, ja que segons el gràfic 3.17b, no es comença a observar oxidació d'etanol (respecte la concentració inicial abans d'iniciar la fotocàlisi), fins 10 hores després d'iniciar l'experiment de fotocàlisi.

A fi de poder avaluar quantitativament aquests experiments, a continuació es mostren les taules amb els paràmetres cinètics calculats per l'etanol i l'acetaldehid aplicant el model de LH.

Taula 3.9: Constants de reacció de l'etanol obtingudes pels diferents catalitzadors i percentatges d'humitat relativa: (k_1) constant de velocitat d'oxidació i (K_{ads}) constant d'adsorció de l'etanol.

Catalitzador	Model LH: k_1 ($\text{mg}/\text{m}^3\text{min}$)	K_{ads} (mg/m^3) ⁻¹	R^2
TiO ₂ (DP25) HR: 0 %	7,9 E-1 ($\pm 1,2$ E-1)	1,6 E-3	0,998
TiO ₂ (DP 25) HR: 20 %	7,8 E-1 ($\pm 9,7$ E-2)	1,8 E-3	0,996
TiO ₂ (DP 25) HR: 40 %	1,1 ($\pm 1,0$ E-1)	2,6 E-3	0,997
TiO ₂ (DP 25) HR: 60 %	1,4 ($\pm 2,1$ E-1)	2,5 E-3	0,993
TiO ₂ (DP 25) HR: 78 %	1,4 ($\pm 1,3$ E-1)	2,9 E-3	0,996
TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ 0% HR	3,5 E-1 ($\pm 7,3$ E-2)	1,8 E-3	0,991
TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ 40% HR	2,4 E-2 ($\pm 5,5$ E-3)	1,1 E-3	0,993
TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ 60% HR	7,1 E-1 ($\pm 1,1$ E-1)	1,6 E-3	0,992

Els resultats de la taula 3.9 ens indiquen que pel TiO₂ (DP 25), un augment de la HR en el sistema afavoreix força la cinètica de la reacció. No obstant, quan el contingut de vapor d'aigua és superior al 60% la cinètica de l'oxidació fotocatalítica de l'etanol ja no es veu tan millorada com en els casos en què el contingut d'aigua en el sistema és menor. Per tant, un 60% de HR sembla que pugui ser el valor òptim per assolir un bon rendiment de la reacció.

Pel que fa al TiO₂/Fe₂O₃, els resultats de la taula 3.9 coincideixen, com en el cas del TiO₂ (DP 25), en què al treballar al 60% de HR suposa millorar la cinètica de la reacció. No obstant, les constants de velocitat d'oxidació que s'obtenen amb el sistema híbrid són inferiors a les del Degussa.

Respecte a la generació i oxidació d'acetaldehid, la figura 3.18 mostra la quantitat màxima detectada en fase gas, segons el contingut de vapor d'aigua amb què s'ha realitzat cada experiment.

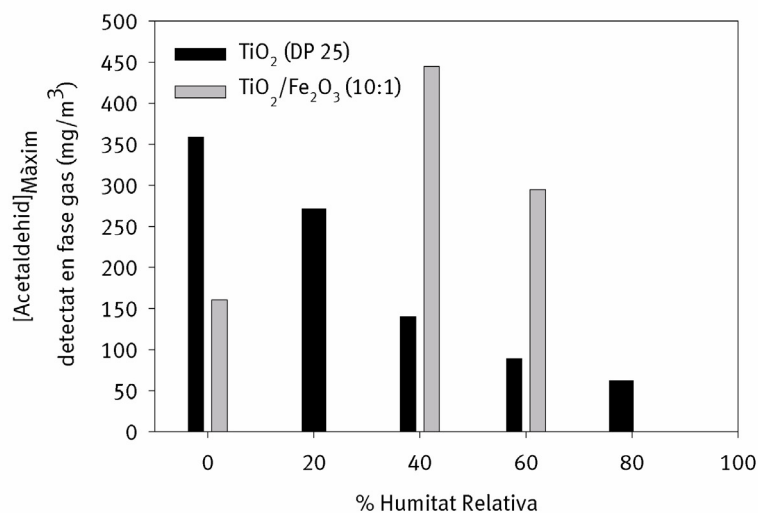


Figura 3.18: Quantitat màxima detectada d'acetaldehid en fase gas segons el %HR de cada experiment. Condicions experimentals: irradiació amb làmpada de mercuri de mitja pressió; temperatura de 22 °C; sistema en recirculació, $Q_R = 375$ ml/min; massa de catalitzador 0,1 g de TiO₂ (DP 25) i 0,1 g TiO₂/Fe₂O₃ (10:1).

Quan es treballa amb el TiO₂ (DP 25), s'observa que la concentració màxima generada d'acetaldehid, a partir de l'oxidació de l'etanol, disminueix a mesura que el percentatge de HR s'incrementa. Donat que la velocitat amb què s'oxida l'etanol augmenta amb la HR (veure taula 3.9), és possible que la reacció d'aquest intermedi també tingui lloc més ràpidament. També és possible que en presència d'aigua a la superfície del catalitzador, l'adsorció de l'acetaldehid estigui afavorida, conseqüentment en augmentar la HR es detectaria menor quantitat en fase gas. De fet, Muggli et al.⁽⁵⁵⁾ van determinar que en el TiO₂ existeixen una sèrie de llocs d'adsorció que només són disponibles per a l'acetaldehid, però també hi ha uns altres llocs d'adsorció que estan compartits per l'etanol i l'acetaldehid i en aquest cas es produeix una competència entre ells per adsorbir-se. En el cas del TiO₂/Fe₂O₃ (10:1), la presència d'aigua afecta considerablement el procés d'adsorció de l'etanol en la seva superfície. Amb aquest material s'observa que la concentració màxima d'acetaldehid detectada en fase gas és major quan el sistema és al 40% i 60% d'humitat relativa que quan es treballa amb absència d'aigua. Possiblement, això es deu a què en aquest cas la velocitat de la reacció de l'etanol és menor que en el cas del TiO₂ (DP 25) i per tant, l'acetaldehid té més dificultats per adsorbir-se en la

superfície d'aquest material. En l'apartat 3.1, corresponent al mecanisme de reacció, s'ha dit que l'etanol i l'acetaldehid competeixen pels mateixos llocs d'adsorció en la superfície del catalitzador. Si sota unes determinades condicions experimentals, la velocitat de reacció de l'etanol és molt lenta, l'acetaldehid no podrà adsorbir-se sobre la superfície del catalitzador fins que el seu precursor no hagi desaparegut totalment, conseqüentment la concentració d'acetaldehid en fase gas serà gran.

A la taula 3.10 es mostren les constants de velocitat de reacció de l'acetaldehid obtingudes en cada experiment estudiat en aquest apartat.

Taula 3.10: Constants de velocitat d'oxidació (k_2) i constants d'adsorció (K_{2ads}) de l'acetaldehid per a diferents percentatges d'humitat relativa.

Catalitzadors	Model LH: k_2 ($\text{mg}/\text{m}^3\text{min}$)	K_{2ads} (mg/m^3) ⁻¹	R^2
TiO ₂ (DP25) HR: 0 %	1,4 E-1 ($\pm 1,2$ E-2)	1,4 E-1	0,994
TiO ₂ (DP 25) HR: 20 %	1,1 E-1 ($\pm 7,0$ E-3)	7,2 E-2	0,995
TiO ₂ (DP 25) HR: 40 %	1,3 E-1 ($\pm 1,0$ E-2)	1,8 E-1	0,996
TiO ₂ (DP 25) HR: 60 %	1,5 E-1 ($\pm 9,0$ E-3)	1,0 E-1	0,999
TiO ₂ (DP 25) HR: 78 %	1,7 E-1 ($\pm 1,9$ E-2)	1,4 E-1	0,996
TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ 0% HR	1,1 E-2 ($\pm 3,0$ E-3)	9,1 E-3	0,991
TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ 40% HR	1,5 E-1 ($\pm 5,0$ E-3)	2,1 E-2	0,997
TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ 60% HR	1,2 E-1 ($\pm 1,0$ E-2)	7,1 E-2	0,995

En anteriors apartats s'ha demostrat que la constant de velocitat d'oxidació de l'acetaldehid és més petita que la de l'etanol. En aquest cas, encara que s'incorpora l'aigua en el sistema, l'oxidació d'aquest intermedi continua sent un procés molt més lent que el de l'oxidació del seu precursor. Segons la taula 3.10, les constants de velocitat d'oxidació indiquen que pel TiO₂ (DP25), l'oxidació de

l'acetaldehid després d'haver-se oxidat l'etanol, és veu lleugerament afavorida com major sigui el contingut d'aigua en el sistema. Pel sistema híbrid també s'observa que la cinètica de la reacció es veu afavorida a mesura que s'incrementa el percentatge de HR, assolint un màxim quan la HR en el sistema és del 40%. No obstant, els valors de k_2 de tots dos catalitzadors, exposats en la taula 3.10, són molt similars, de manera que es pot concloure que el contingut d'aigua és un paràmetre amb una influència discreta sobre la velocitat d'oxidació de l'acetaldehid.

El següent gràfic mostra els resultats obtinguts d'aplicar el model de LH de les dues taules anteriors.

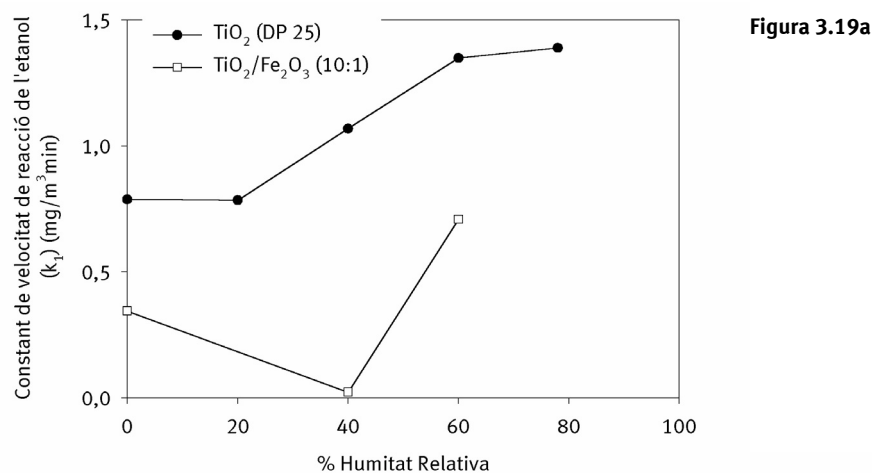


Figura 3.19b

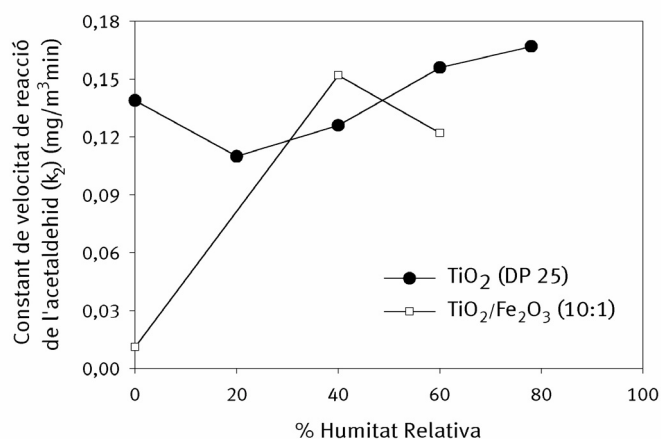


Figura 3.19: Correlació entre l'activitat fotocatalítica del TiO₂ i TiO₂/Fe₂O₃ (10:1) i el %HR. Condicions experimentals: irradiació amb làmpada de Hg de mitja pressió; T:22 °C; sistema en recirculació, Q_R= 375 ml/min; massa de catalitador 0,1 g .

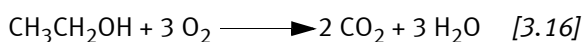
En l'anterior gràfic es pot observar que l'oxidació fotocatalítica de l'etanol utilitzant el TiO_2 (DP 25) és un procés molt més ràpid que el que té lloc amb el $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1). A més a més, aquest procés es veu accelerat amb l'increment del contingut de vapor d'aigua en el sistema assolint un màxim al 60% d'humitat relativa. També es pot apreciar en el sistema híbrid, que la variació de la velocitat de reacció de l'etanol versus el percentatge de HR no és tant significativa com la que s'ha observat amb el Degussa.

Pel que fa a la constant de velocitat de reacció de l'acetaldehid, en el cas del TiO_2 (DP 25), tendeix a augmentar amb l'increment del contingut de vapor d'aigua. En canvi, en el sistema híbrid també s'observa el mateix efecte però assolint el màxim quan la HR és del 40%. En aquest cas, el procés d'oxidació de l'acetaldehid té lloc més ràpidament que quan s'utilitza el TiO_2 (DP 25).

A l'hora d'escollir unes condicions de treball s'hauria de considerar el procés globalment, però tenint en compte que l'oxidació de l'etanol és molt més ràpida que la del seu intermedi, bàsicament s'ha optimitzat el procés avaluant el comportament de l'etanol per a cada situació experimental, per això s'ha escollit treballar amb un percentatge del 60% de HR en el sistema.

També s'ha investigat el grau de mineralització d'etanol durant la seva reacció fotocatalítica, per a les diferents condicions experimentals estudiades. La taxa de mineralització s'ha obtingut a partir del quocient entre la concentració de CO_2 generat i la concentració d'etanol oxidat. Donat que l'evolució temporal dels experiments ha estat diferent en cada cas, a fi de poder comparar-los s'ha calculat aquesta taxa a les 10 hores d'haver iniciat l'experiment de fotocatalisi. La quantitat d'etanol oxidada s'ha determinat per la diferència entre la concentració total (fase gas i adsorbida) a l'inici de l'experiment i la quantitat determinada en fase gas 10 hores posteriors a l'inici de l'experiment.

Segons l'estequiometria de la reacció de mineralització ([3.16]), quan la taxa de mineralització sigui igual a 2 voldrà dir que ha tingut lloc la degradació total de l'etanol i els seus intermedis.



La figura 3.20 compara la taxa de mineralització 10 hores després d'iniciar la fotocàlisi dels dos materials estudiats respecte els diferents percentatges de HR en què s'ha experimentat.

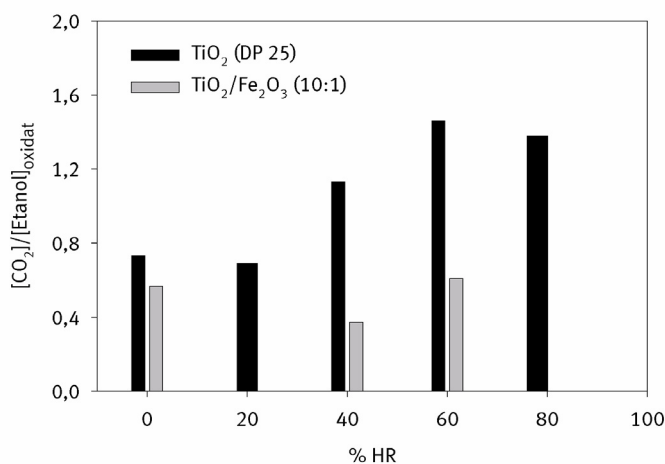


Figura 3.20: Comparació de la taxa de mineralització de l'etanol 10 h després d'iniciar la fotocàlisi. Condicions experimentals: irradiació amb làmpada de mercuri de mitja pressió; temperatura de 22 °C; sistema en recirculació, Q_R : 375 ml/min; massa de catalitzador 0,1 g de TiO₂ (DP 25) i TiO₂/Fe₂O₃ (10:1).

Segons la figura anterior el 100% de mineralització, que correspon a la taxa de $[CO_2]/[Etanol]_{oxidat} = 2$, no té lloc en cap cas 10 hores després d'iniciar els experiments de fotocàlisi. De fet, en la majoria de casos per aquest temps d'experimentació encara queda etanol, en fase gas, per a degradar i en alguna situació l'oxidació fotocatalítica de l'acetaldehid encara no ha començat. Amb aquest gràfic es demostra que el TiO₂ (DP 25) és més actiu que el sistema híbrid, ja que per a qualsevol percentatge d'humitat relativa, la taxa de mineralització que s'obté amb el Degussa és sempre superior a la de l'altre material. També queda constància que, en general, l'increment de vapor d'aigua en el sistema afavoreix la cinètica de reacció en el cas del TiO₂ (DP25).

Respecte al sistema híbrid, TiO₂/Fe₂O₃ (10:1), amb les dades que es disposen la variació del contingut de vapor d'aigua en el sistema sembla no afectar tant la taxa de mineralització com en el cas del TiO₂ (DP 25).

3.3.3 Influència de la disposició del catalitzador

Un dels inconvenients de treballar amb catalitzadors en pols dipositats en el fons del reactor, és que depenent de la quantitat de massa utilitzada es pot generar un gruix de dipòsit que no permeti la total il·luminació de les seves partícules. Conseqüentment, el rendiment fotocatalític relatiu (per unitat de fotocatalitzador) d'una reacció disminueix a mesura que s'incrementa la part sense il·luminar del catalitzador^(56,57). De fet, Sauer et al.⁽⁴⁾ van observar que si el catalitzador no està totalment il·luminat, el balanç de massa no quedava tancat perquè en les regions no il·luminades s'hi acumulen intermedis de reacció.

Treballant amb 0,1 g de catalitzador en pols, tal i com s'ha estat fent fins ara, no s'ha aconseguit il·luminar totalment el material. A fi de poder incrementar l'eficiència quàntica de la fotocatalisi de l'etanol, en aquest apartat s'ha probat de treballar amb molt poca massa de catalitzador (2 mg) dispersant-lo sobre un paper de filtre.

Per tal d'aconseguir la dispersió de 2 mg de catalitzador s'han mesclat, durant mitja hora, 0,1 g del material que es vol estudiar (TiO_2 (DP 25) o $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1)) amb 50 ml d'aigua Milli Q. Posteriorment s'ha pipetejat 1 ml d'aquesta mescla i s'ha dispersat aquest volum sobre un paper de filtre que finalment es col·loca en la placa de vidre porós del reactor (figura 2.2). Al mateix temps que s'aboca aquest volum (1 ml) de suspensió sobre el paper de filtre, també es realitza una filtració per succió per eliminar l'aigua i aconseguir que la massa de catalitzador retinguda en el paper de filtre quedi completament seca. Conscients de la poca reproduïbilitat del mètode de preparació, el nostre objectiu en aquest apartat és estudiar el comportament dels catalitzadors quan estan totalment il·luminats.

Degut a la poca quantitat de catalitzador emprada, quan es van determinar les isoterms d'adsorció en obscuritat de seguida es va assolir l'estat estacionari en què el catalitzador ja no adsorbia més etanol. Conseqüentment, les isoterms tenen massa pocs punts per a poder ajustar-les al model de BET i extreure'n conclusions sense que l'error sigui important. Per aquest motiu, en aquest apartat

només s'estudia el comportament fotocatalític del TiO_2 i $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) quan es troben dispersats, sense fer un estudi quantitatiu de l'adsorció en obscuritat.

i) Activitat fotocatalítica

La figura 3.21 mostra l'evolució temporal de l'etanol en presència de 2 mg de catalitzador (TiO_2 DP25 i $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1)) sota il·luminació a una HR del 60%. Tal com s'observa, té lloc una gradual eliminació de l'etanol quan s'usen els dos catalitzadors.

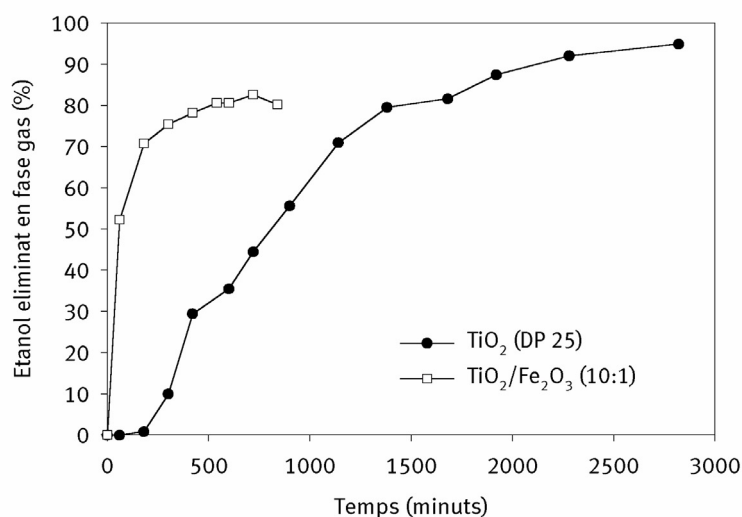


Figura 3.21: Evolució temporal del percentatge d'etanol eliminat en fase gasosa. Condicions experimentals: irradiació amb llum de mercuri de mitja pressió; temperatura de 22°C ; sistema en recirculació; $Q_R=375$ ml/min; massa de catalitzador 2 mg i HR: 60%.

Amb les condicions experimentals emprades, s'observa que el $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) té molta més activitat fotocatalítica que el TiO_2 (DP 25). No obstant, al voltant dels 500 minuts d'experimentació el percentatge d'eliminació d'etanol s'estabilitza quan s'usa el sistema híbrid, mentre que l'altre catalitzador continua mostrant activitat fotocatalítica. Aquest fet es podria interpretar com que té lloc la desactivació del catalitzador pel cas del $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1). De fet, és lògic pensar que tingui lloc el fenomen de la desactivació pel fet que amb molt poca quantitat de catalitzador s'està treballant amb una concentració inicial d'etanol elevada, aproximadament la mateixa concentració amb què s'han dut a terme els altres experiments de l'apartat 3.3. Per altra part, en el gràfic anterior es pot observar que l'oxidació fotocatalítica

de l'etanol s'inicia més tard quan el catalitzador que s'està utilitzant és el TiO_2 (DP25). Això és conseqüència d'un pic de fotodesorció que es forma a l'inici de l'experiment. La quantitat d'etanol fotodesorbida en aquest cas, 8,6%, és molt poc important comparada amb la quantitat detectada en altres apartats.

Per avaluar quantitativament el comportament fotocatalític dels dos materials, la taula 3.11 mostra les constants de velocitat d'oxidació de l'etanol obtingudes a partir del model de LH, que a més a més, són comparades amb les constants obtingudes en presència de 0,1 g de catalitzador en pols.

Taula 3.11: Constants de reacció de l'etanol obtingudes pels diferents catalitzadors: (k_1) velocitat d'oxidació de l'etanol i (K_{ads}) constant d'adsorció de l'etanol.

Catalitzadors	Model LH:		
	k_1 ($\text{mg}/\text{m}^3\text{min}$)	K_{ads} (mg/m^3) ⁻¹	R^2
TiO_2 (DP25) (2 mg)	2,5 E-2 ($\pm 9,9$ E-3)	1,9 E-3	0,980
TiO_2 (DP25) (0,1 g)	1,3 ($\pm 2,1$ E-1)	2,5 E-3	0,993
$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) (2 mg)	5,6 E-1 ($\pm 8,1$ E-2)	1,9 E-3	0,996
$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) (0,1 g)	7,1 E-1 ($\pm 1,1$ E-1)	1,6 E-3	0,992

Segons els resultats d'aquesta taula, el rendiment fotocatalític del sistema híbrid és millor que el del TiO_2 (DP 25) quan es treballa només amb 2 mg. A més a més, el fet d'assolir en tots dos casos elevats percentatges d'oxidació (al voltant del 80 %), confirma, en certa manera, que es pot optimitzar molt més la reacció de fotocatalisi quan tot el catalitzador està totalment il·luminat que si es dona el cas contrari, encara que la quantitat de catalitzador emprada sigui poca.

D'altra banda, els resultats de la taula 3.11, posen de manifest l'increment de la constant de velocitat de reacció en augmentar la massa de catalitzador, tal com cal esperar pel fet de tractar-se d'una catàlisi heterogènia.

Pel que fa a la formació d'acetaldehid, en tots dos casos s'ha determinat la generació en fase gas d'aquesta espècie però no la seva oxidació fotocatalítica. A més, la quantitat generada és poc important comparada amb la dels experiments

en què es treballa amb 0,1g de catalitzador.

Referent a la taxa de mineralització, la figura 3.22 mostra la quantitat de CO_2 generada respecte la concentració d'etanol oxidada en el plaç de 13 hores des de l'inici de la fotocatalisi, observant-se que en cap cas s'assoleix la mineralització total de l'etanol.

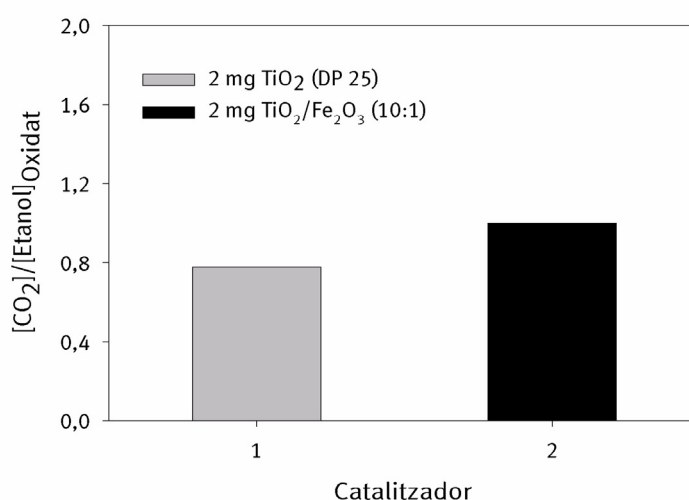


Figura 3.22: Comparació del grau de mineralització de l'etanol 13 h després d'iniciar la fotocatalisi. Condicions experimentals: irradiació làmpada de mercuri de mitja pressió; temperatura de 22 °C; sistema en recirculació; $Q_R = 375$ ml/min; massa de catalitzador 2 mg i HR: 60%.

El fet de no detectar en fase gas la degradació de l'intermedi, l'acetaldehid, ja ens indica que el balanç de massa no pot quedar tancat. No obstant, amb el $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) s'obté una taxa de mineralització de l'etanol superior a la del TiO_2 (DP 25), això demostra que, sota les condicions experimentals exposades en la figura 3.22, el sistema híbrid és més actiu que el TiO_2 (DP 25). En la figura 3.21 ja s'ha observat que el sistema híbrid, quan està totalment il·luminat, té una major activitat fotocatalítica.

3.3.4 Influència en l'activitat fotocatalítica de diferents proporcions de $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$

La presència de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, com adsorbent, pot promoure l'eficiència del procés fotocatalític incrementant la quantitat d'etanol i els seus intermedis prop dels llocs actius del TiO_2 (DP 25). Donat que en el sistema híbrid una de les espècies actua d'adsorbent i l'altre és l'espècie activa que fa de catalitzador de la reacció, en aquest apartat s'estudiarà la reactivitat fotocatalítica del $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, preparat per ultrasons, variant la proporció del TiO_2 (DP 25) respecte la de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

A continuació es mostren els mapes de composició del $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ preparat per ultrasons però variant les proporcions dels dos components.

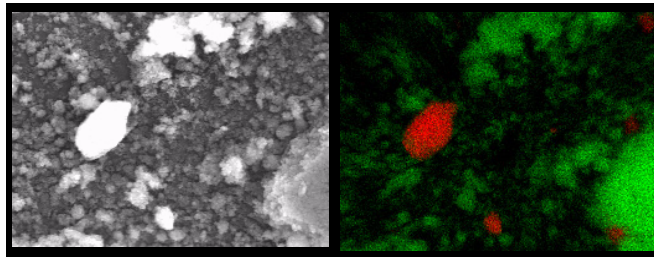


Figura 3.23: Mapa de composició del $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (8:1). Punts de color vermell corresponen a les partícules del $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ i les de color verd al TiO_2 (DP 25).

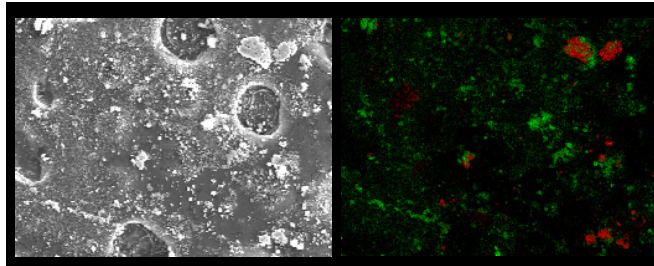


Figura 3.24: Mapa de composició del $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1). Punts de color vermell corresponen a les partícules del $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ i les de color verd al TiO_2 (DP 25).

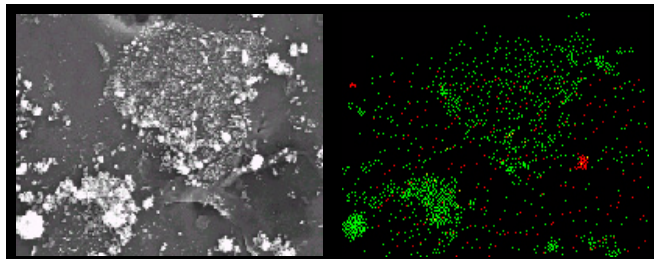


Figura 3.25: Mapa de composició del $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (20:1). Punts de color vermell corresponen a les partícules del $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ i les de color verd al TiO_2 (DP 25).

Les tres figures anteriors proporcionen informació sobre la composició del sistema $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ segons les proporcions amb què s'han preparat. Amb aquestes imatges es fa evident la distribució irregular de l'òxid de ferro (III) en el TiO_2 (DP 25). Tenint en compte que la quantitat de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es manté fixa en els tres casos, s'observen dos tipus d'interaccions entre aquests dos components segons la quantitat de TiO_2 (DP 25) afegida. D'aquesta manera, quan la relació és (8:1), figura 3.23, el $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tendeix a formar aglomerats molt a prop del catalitzador o bé a sobre de la seva superfície. En canvi, s'observa una distribució del $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ben dispersada entre les partícules del TiO_2 (DP 25) quan el contingut d'aquest catalitzador és elevat (relació 20:1). En aquest cas, l'òxid de ferro no té tendència a aglomerar-se.

Per tant, la proporció amb què es prepara el $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ repercuteix en la morfologia de les partícules. Tot seguit, s'estudiarà quina influència tenen les diferents proporcions en què es prepara aquest sistema híbrid en l'adsorció d'etanol en obscuritat.

i) Isotermes d'adsorció en obscuritat

A fi d'estudiar com influencia la proporció de $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ en el procés d'adsorció de l'etanol en obscuritat s'han ajustat, al model de BET, els resultats experimentals de la isoterma obtinguda en cada cas abans d'iniciar la fotocatalàlisi. La taula següent mostra els resultats experimentals obtinguts:

Taula 3.12: Paràmetres de les isotermes d'adsorció en obscuritat de l'etanol segons diferents proporcions de $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$. Model aplicat: BET.

Catalitzador	μ (molècules _{ads} /nm ²)	Θ	r^2	% Etanol adsorbit
TiO_2 (DP 25) 60% HR	5,2	2,9	0,993	26,2
$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (8:1) 60% HR	6,2	1,6	0,998	23,8
$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) 60% HR	5,6	2,0	0,973	17,1
$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (20:1) 60% HR	7,1	1,3	0,992	11,7

Segons els resultats exposats en la taula 3.12, en tots els casos té lloc la formació d'una monocapa, excepte pel TiO_2 i $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) en què se'n formen dues. No obstant, les dades obtingudes pel $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) estan sotmeses a un elevat error experimental ($R^2:0,973$) que podria fer que el comportament anormal d'aquesta mostra en realitat no sigui aquest. Totes les mostres corresponents al sistema híbrid tenen major capacitat per adsorbir l'etanol en una monocapa que el TiO_2 (DP 25).

Per tal de poder veure si existeix una correlació entre el percentatge total d'etanol adsorbit i el contingut de TiO_2 present en cada mostra a continuació es representa un gràfic on es tenen en compte tots dos paràmetres.

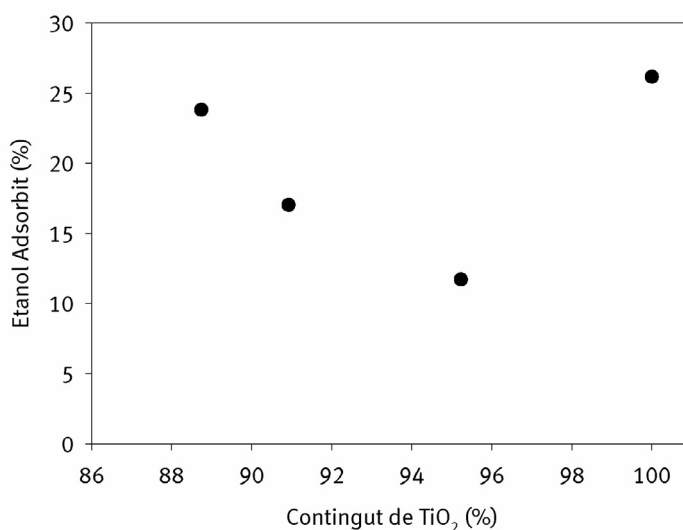


Figura 3.26: Correlació entre el percentatge total d'etanol adsorbit en obscuritat i el contingut de TiO_2 (DP25) que conté cada catalitzador. Condicions experimentals: massa catalitzador: 0,1 g; temperatura 22 °C; sistema en continu; cabal que circula pel reactor 50 ml/min; HR: 60%,

Excepte el percentatge d'etanol determinat quan el contingut de TiO_2 és del 100% que correspon a una mostra de TiO_2 (DP 25), la resta de punts del gràfic anterior provenen dels tres sistemes híbrids preparats en diferents proporcions, i en aquest darrer cas, s'observa que en augmentar la proporció de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en la mescla, s'incrementa el percentatge d'etanol adsorbit.

ii) Reactivitat fotocatalítica

A la figura 3.27 es representa l'evolució temporal de l'oxidació de l'etanol pels diferents catalitzadors estudiats sota il·luminació i en presència de vapor d'aigua (cotingut de HR del 60%).

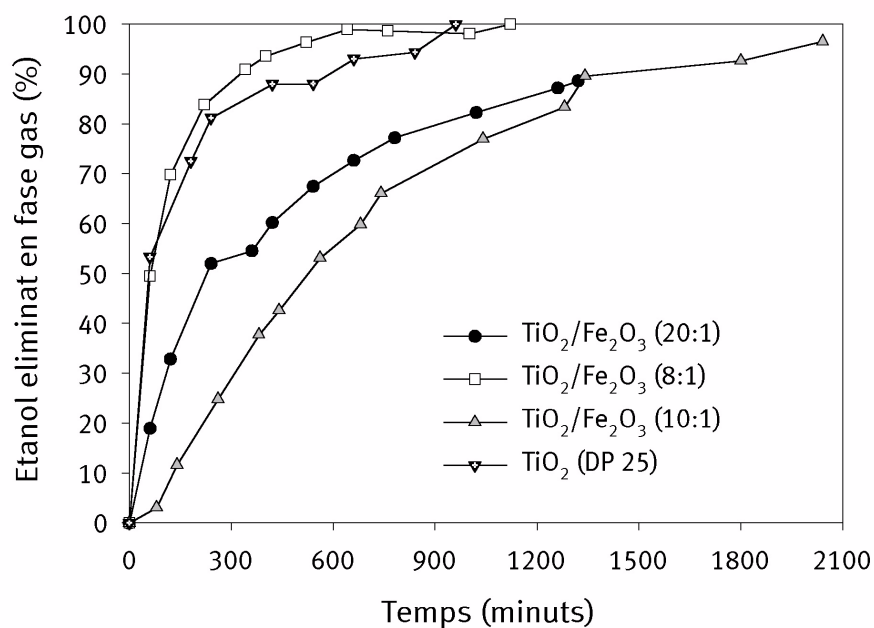


Figura 3.27: Evolució temporal del percentatge d'oxidació d'etanol. Condicions experimentals: irradiació amb llum de mercuri; temperatura de 22 °C; sistema en recirculació; $Q_R = 375$ ml/min; massa de catalitzador 0,1 g; HR: 60%.

Com pot observar-se a la figura 3.27, tan bon punt s'inicia l'experiment de fotocatalisi, ja es produeix l'oxidació d'etanol. Per tant, el pic de fotodesorció que s'ha estat observant quan el sistema no conté vapor d'aigua, en aquest cas no es produeix. Ja s'ha dit que l'aigua pot desplaçar l'etanol durant el procés d'adsorció. Encara que durant la realització de les isoterms en obscuritat s'ha demostrat que té lloc l'adsorció d'etanol sobre la superfície del catalitzador és possible que la quantitat que queda adsorbida ho fa en llocs superficials on la força d'interacció és més forta. De fet, Pilkenton et al.⁽²⁷⁾ han demostrat que l'etanol pot adsorbir-se en dos llocs diferents sobre la superfície del TiO₂ preparat de diferents maneres. Per tant, la presència de vapor d'aigua redueix el nombre de llocs disponibles perquè

l'etanol pugui adsorbir-se, però la quantitat que queda adsorbida possiblement té més dificultats per a fotodesorbir-se. Per altra part, dels resultats de la figura 3.27, es dedueix que si el catalitzador està constituït únicament per TiO_2 (DP25) o bé quan el sistema híbrid conté una baixa proporció de TiO_2 (DP 25), és quan existeix més activitat fotocatalítica.

La taula 3.13 recull les constants de reacció de l'etanol obtingudes a partir del model de LH quan el sistema té un 60% d'humitat relativa.

Taula 3.13: Constants de reacció de l'etanol obtingudes pels diferents catalitzadors: (k_1) constant de velocitat d'oxidació de l'etanol i (K_{ads}) constant d'adsorció de l'etanol.

Catalitzadors	Model LH: k_1 ($\text{mg}/\text{m}^3 \text{min}$)	K_{ads} (mg/m^3) ⁻¹	R^2
TiO_2 (DP25)	1,4 ($\pm 2,1 E-1$)	2,5 E-3	0,993
$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (8:1)	2,8 ($\pm 2,6 E-1$)	1,6 E-3	0,995
$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1)	7,1 E-1 ($\pm 1,1 E-1$)	1,6 E-3	0,997
$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (20:1)	4,8 E-1 ($\pm 5,1 E-2$)	1,7 E-3	0,994

D'acord amb els resultats d'aquesta taula, dels tres sistemes híbrids estudiats, les mostres esdevenen menys actives a mesura que s'incrementa el contingut de TiO_2 (DP 25). De fet, quan la proporció entre els dos components és de (8:1) l'activitat fotocatalítica és 4 i 5,7 vegades superior a l'activitat dels catalitzadors amb proporcions (10:1) i (20:1) respectivament. A més, per primera vegada es produeix una situació en què el sistema híbrid, $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (8:1), afavoreix més la cinètica de la reacció de l'etanol que el TiO_2 (DP25).

Les imatges de microscopia de les figures 3.23, 3.24 i 3.25 evidencien que la distribució del Fe_2O_3 és molt poc homogènia. El fet que en la proporció de (8:1) el Fe_2O_3 tendeix a formar aglomerats sobre la superfície del TiO_2 porta a pensar que per aquesta proporció s'estableix un contacte més íntim entre les dues espècies que en els altres dos casos. Conseqüentment, el procés de transferència de l'etanol adsorbit, sobre el Fe_2O_3 , cap al TiO_2 possiblement estigui molt més afavorit en aquest cas que en les altres dues proporcions, en les quals, el Fe_2O_3 es troba molt més dispers i per tant la difusió de l'etanol cap al TiO_2 esdevé més difícil.

Respecte el comportament d'aquest materials versus l'oxidació fotocatalítica de l'acetaldehid, la taula 3.14 indica les constants de velocitat que s'han determinat per a cada cas.

Taula 3.14: Constants de reacció de l'acetaldehid obtingudes pels diferents catalitzadors: (k_2) constant de velocitat d'oxidació de l'acetaldehid i (K_{2ads}) constant d'adsorció de l'acetaldehid.

Catalitzador	Model LH:		
	k_2 (mg/m ³ min)	K_{2ads} (mg/m ³) ⁻¹	R ²
TiO ₂ (DP25)	1,6 E-1 (±9,0 E-3)	1,0 E-1	0,999
TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ (8:1)	1,8 E-1 (±1,8 E-2)	8,0 E-2	0,995
TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ (10:1)	1,2 E-1 (±1,0 E-2)	7,1 E-2	0,995
TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ (20:1)	9,3 E-3 (±2,0 E-3)	5,3 E-3	0,993

Segons els resultats de la taula 3.14, i tal com es dona en el cas de l'etanol, l'oxidació fotocatalítica de l'acetaldehid es veu més afavorida quan la proporció dels dos components del sistema híbrid és (8:1) que en els altres dos casos.

Per tant, la constant de velocitat d'oxidació de l'etanol i de l'acetaldehid depenen de la proporció TiO₂:Fe₂O₃ del catalitzador, on l'efecte beneficiós del γ -Fe₂O₃ és el de concentrar prop del TiO₂ (DP25) les substàncies susceptibles de ser oxidades fotocatalíticament.

Finalment, s'ha estudiat la taxa de mineralització deu hores després d'iniciar la fotocatalisi en funció del contingut de TiO₂ (DP 25). Els resultats es troben representats en la figura 3.28:

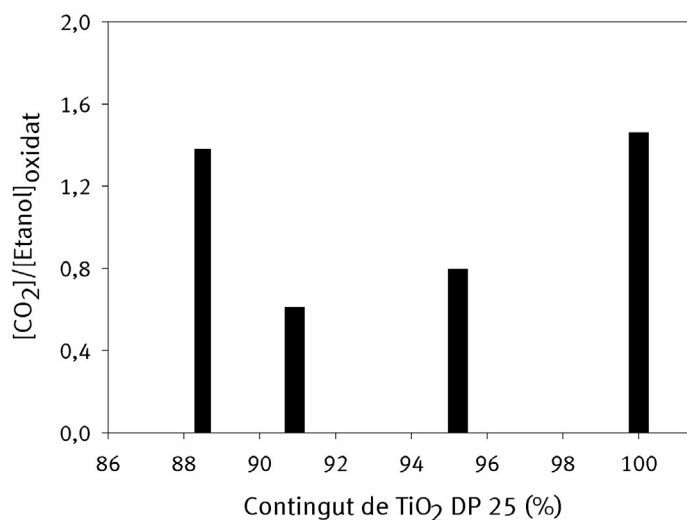


Figura 3.28: Comparació de la taxa de mineralització de l'etanol 10 h després d'iniciar la fotocatalisi. Condicions experimentals: irradiació amb làmpada de mercuri de mitja pressió; temperatura de 22°C ; sistema en recirculació, $Q_R = 375 \text{ ml/min}$; massa de catalitzador $0,1 \text{ g}$; HR: 60%.

La figura 3.28 demostra que en cap cas s'assoleix la mineralització total al llarg del període de temps experimental considerat. Per altra part, s'observa una dependència entre el valor de la taxa de mineralització i el contingut de TiO_2 (DP25) que conté cada catalitzador, obtenint-se un valor mínim a una composició $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ de (10:1) que correspon al contingut de TiO_2 (DP 25) de 90,9 %.

Per tant, les diferents fotoactivitats dels sistemes híbrids estudiats en el transcurs de l'apartat 3.3 poden atribuir-se a diferències morfològiques que depenen del mètode com s'ha preparat el material.

3.4 Tractaments per a millorar la fotocatalisi en fase gas

En els apartats anteriors s'ha vist que la naturalesa del catalitzador determina de manera important l'eficiència del procés. El rendiment de la fotocatalisi es pot millorar a través de diverses estratègies. Algunes d'aquestes estan enfocades cap al tractament dels catalitzadors; alguns exemples centrats en el TiO_2 són: la modificació de les propietats cristal·lines i morfològiques del TiO_2 ^(14, 58-60), pretractaments de la superfície dels catalitzadors ⁽⁶¹⁻⁶⁴⁾, dopatge del TiO_2 per a incrementar el seu rang de treball cap a la regió del visible ^(65,66), o bé per a millorar-ne les propietats fotocatalítiques ^(42, 67-70).

Però hi ha un altre grup d'estratègies per a obtenir un millor rendiment de la fotocatalisi que estan més enfocades en l'optimització d'alguns paràmetres del procés, com ara, la geometria del reactor ⁽⁷¹⁻⁷²⁾, la intensitat de la llum ⁽⁷³⁻⁷⁵⁾ o la concentració d'oxigen ⁽⁷⁶⁾.

En el transcurs d'aquest capítol s'estudien diferents tractaments per a obtenir un millor rendiment de la fotocatalisi en fase gas. En el primer apartat, s'estudia l'oxidació fotocatalítica de l'etanol quan el catalitzador es troba fixat en la superfície d'anells de vidre. A més, també es veurà quin paper hi juga el Fe^{3+} quan dopa al TiO_2 . El segon apartat se centra en l'estudi de com afecta al rendiment de la reacció, el pretractament de la superfície del TiO_2 (DP 25). En el transcurs del tercer apartat es compara el rendiment de la fotocatalisi de l'etanol en variar la temperatura. Finalment, en el darrer punt es realitzen una sèrie d'estudis a fi de regenerar el catalitzador un cop ha estat desactivat.

3.4.1 Pel·lícules fines de TiO_2 i TiO_2 dopat amb Fe^{3+}

Un dels propòsits d'investigar l'oxidació fotocatalítica de l'etanol i els seus intermedis, és estudiar com afecta al rendiment de la reacció quan el catalitzador es troba en forma de pel·lícula fina. Tenint en compte que les partícules que constitueixen aquestes pel·lícules fines tenen un diàmetre que oscil·la entre 3-7 nm ⁽⁷⁰⁾, el que pretenem és treure el màxim profit possible de les seves propietats, com ara, l'elevada porositat i l'elevada relació existent entre la superfície-volum. Per exemple, l'àrea de superfície específica del TiO_2 (DP 25) és de $57,9 \text{ m}^2/\text{g}$ ⁽⁷⁷⁾ mentre

que la del TiO_2 disposat en pel·lícula fina, que s'ha preparat per a realitzar aquest estudi, és de $170 \text{ m}^2/\text{g}$ ⁽⁶⁹⁾ (veure taula 2.3). Incrementant l'àrea superficial s'afavoreix una major absorció dels fotons de llum i major adsorció de reactiu, conseqüentment, s'està afavorint que el catalitzador sigui més eficient. De fet, Pilkenton et al.⁽²⁷⁾ van observar que l'oxidació fotocatalítica de l'etanol és millorada quan utilitzen microfibrilles òptiques de TiO_2 perquè poden il·luminar totalment el catalitzador. En canvi, Sauer et al.⁽⁴⁾ utilitzant el TiO_2 (DP25) en pols per a oxidar fotocatalíticament l'etanol, van observar que no hi havia un aprofitament efectiu de la llum que incideix en el catalitzador. A més a més, van advertir que en les regions no il·luminades del catalitzador s'acumulava àcid acètic. Degut a l'acumulació d'aquest intermedi, aquests autors no logren tancar el balanç de massa. Per tant, amb l'ús de pel·lícules fines sembla ser possible minimitzar la dispersió de la llum, i conseqüentment, maximitzar l'aprofitament efectiu de la llum que incideix en el catalitzador^(60, 78, 79).

Per altra part, també s'ha investigat l'efecte de dopar aquestes pel·lícules de TiO_2 amb $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. L'interès per a fer el dopatge amb Fe^{3+} és perquè aquest ió actua d'atrapador superficial de càrregues en el TiO_2 ^(60, 80). No obstant, el paper de Fe^{3+} quan està dopant al TiO_2 està en discussió. Alguns autors han postulat que la presència d'aquest ió com a dopant afavoreix la separació dels electrons i forats fotogenerats, i per tant, incrementa la fotoactivitat del catalitzador^(60, 81-83). Per contra, altres autors suggereixen que l'ió Fe^{3+} es comporta com un centre recombinador d'electrons i forats^(40, 68). Degut a les diferents opinions que existeixen sobre el paper del Fe^{3+} , alguns autors han conclòs que la tècnica amb què es realitza el dopatge és un dels factors més importants per a controlar la reactivitat del Fe^{3+} quan està dopant el TiO_2 ^(25, 41, 42).

3.4.1.1 Relació entre la naturalesa i la concentració de les espècies de Fe^{3+} en la superfície del TiO_2

A continuació s'investiga la relació entre la naturalesa i la concentració de les espècies de Fe^{3+} en la superfície de les partícules de TiO_2 . Per a realitzar aquest estudi, cal controlar la densitat i la naturalesa química de les espècies de Fe^{3+} sobre la superfície del TiO_2 . Segons Anderson et al.⁽⁸⁴⁾, l'adsorció d'ions

(adsorbat) d'una solució aquosa, sobre les partícules d'òxid metàl·lic (adsorbent), genera monocapes de l'adsorbat en la superfície de la partícula. Per a un determinat sistema adsorbat/adsorbent, la densitat i naturalesa en què es troben els ions a la superfície de l'adsorbent normalment depenen de dos factors que cal controlar: el pH de la suspensió i la concentració en què es troben els ions a la solució ⁽⁸⁴⁾. A fi de preparar els col·loides de TiO_2 dopats amb Fe^{3+} ens hem basat amb aquests dos factors acabats d'esmentar.

La importància de controlar el pH de la solució aquosa de Fe^{3+} , és perquè s'afavoreix la formació d'unes espècies de ferro o unes altres, les quals, tenen diferents densitats d'adsorció sobre l'òxid metàl·lic.

Abans de disposar dels catalitzadors en forma de pel·lícula fina sobre anells de vidre, s'han preparat diferents col·loides de TiO_2 dopats amb $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ a diferent pH i concentració de Fe^{3+} ; dels estudis d'adsorció que s'han realitzat en el següent apartat (figura 3.29), s'han escollit tres sistemes representatius del dopatge de TiO_2 amb Fe^{3+} , a partir dels quals s'obtindran les pel·lícules fines de catalitzador.

i) Adsorció del Fe^{3+} en els col·loides de TiO_2

Per tal de poder saturar la superfície nanoestructurada del TiO_2 amb ions de Fe^{3+} s'ha utilitzat el mètode d'adsorció ⁽⁸⁴⁾ a partir d'una solució col·loidal. Com ja s'ha dit, fent ús d'aquesta metodologia esperem observar la formació de monocapes de Fe^{3+} en la superfície del TiO_2 col·loidal.

Una de les variables més importants d'aquest procés és el pH de la solució col·loidal, ja que determina tant el grau d'adsorció del catió sobre el sistema òxid metàl·lic/catió hidrolitzable, com l'especiació en què es pugui trobar l'ió metàl·lic en la solució. Ara bé, encara que el pH influeix de manera important en el procés del dopatge per adsorció, cal tenir en compte que la concentració dels llocs d'adsorció en el TiO_2 (μ) és també un altre factor important que cal considerar.

En el cas del Fe^{3+} , se sap que el percentatge de cations hidrolitzables, adsorbits sobre la superfície hidroxilada de l'òxid, pot passar de ser negligible per valors baixos de pH, fins assolir una adsorció total quan el pH és 1 o 2 unitats més gran. El rang de pH en el que es vol treballar és un paràmetre molt crític per a l'adsorció de

les espècies, i que està alhora molt relacionat amb el primer producte de la hidròlisi dels ions hidratats ⁽⁸⁵⁾. Alguns autors ⁽⁸⁴⁾, suggereixen que l'adsorció del Fe^{3+} , sobre la superfície dels òxids metàl·lics hidratats es veu afavorida quan es troba en solucions amb un pH comprès en el rang de 1,5-2,6. Els estudis d'adsorció del Fe^{3+} en el TiO_2 que s'han realitzat en aquest treball es troben en el rang de pH 2,0-2,5. La figura 3.29 mostra les isoterms d'adsorció del Fe^{3+} sobre el TiO_2 per aquests dos valors de pH considerats.

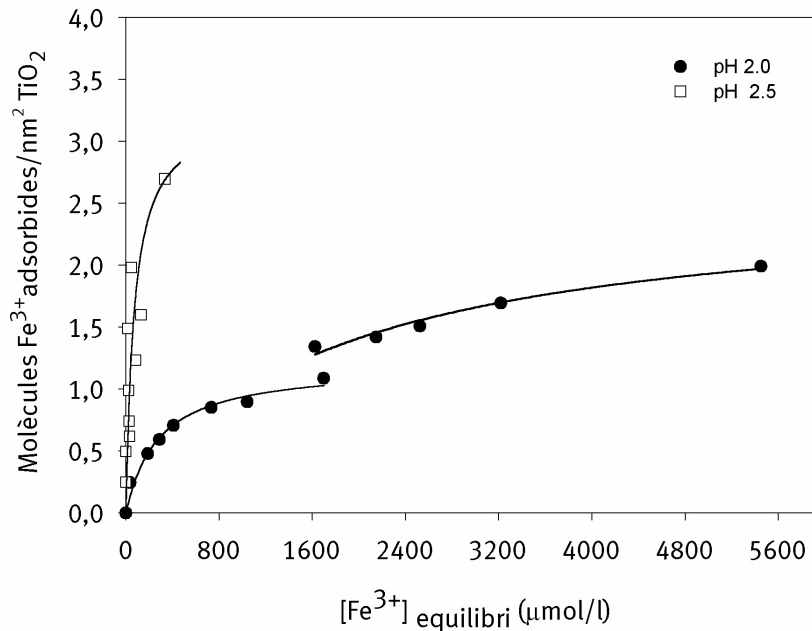


Figura 3.29: *Isoterms d'adsorció en obscuritat del Fe^{3+} sobre el TiO_2 a pH 2,0 i pH 2,5.*

En aquest gràfic es pot advertir que un canvi de pH de només 0,5 unitats pot traduir-se en grans diferències amb la densitat d'adsorció. Així s'observa que l'adsorció del Fe^{3+} pot veure's incrementada amb un ordre de magnitud, quan la $[\text{Fe}^{3+}]$ en equilibri és inferior als 200 μM , únicament augmentant el pH de 2,0 a 2,5. Un altre aspecte important de la figura anterior és que la isoterma d'adsorció realitzada a pH 2,0 mostra dues monocapes i cada una d'elles assoleix un nivell de saturació diferent. Encara que la isoterma obtinguda a pH 2,5 no assoleix, en el gràfic, la saturació, totes dues s'han ajustat al model de Langmuir:

$$\Theta = \frac{n_{\text{ads}}}{\mu} = \frac{K_{\text{ads}} \cdot C}{1 + K_{\text{ads}} \cdot C} \quad [3.17]$$

Les línies que s'observen en la figura 3.29 són el resultat d'ajustar les dades experimentals al model de Langmuir. La següent taula mostra els resultats obtinguts d'aquest ajust.

Taula 3.15: Paràmetres de les isoterms d'adsorció de l'ió Fe^{3+} sobre la superfície del TiO_2 per a diferents pH de la solució col·loidal. Model aplicat: Langmuir.

Catalitzador	μ (molècules _{ads} /nm ² TiO ₂)	K_{ads} (l/ μmol)
Primera monocapa Isoterma pH = 2,0	1,2 ($\pm 6,0 \text{ E-}4$)	3,6 E-3 ($\pm 7,0 \text{ E-}4$)
Segona monocapa Isoterma pH = 2,0	2,5 ($\pm 1,0 \text{ E-}4$)	6,1 E-4 ($\pm 9,0 \text{ E-}4$)
Isoterma pH = 2,5	3,3 ($\pm 1,5 \text{ E-}2$)	1,4 E-2 ($\pm 6,6 \text{ E-}3$)

Generalment, la presència de vàries monocapes en una isoterma d'adsorció s'atribueix a la presència de diferents llocs d'adsorció sobre la superfície de l'adsorbent. En el cas concret de la figura 3.29, en augmentar la concentració de Fe^{3+} en la solució, els cations hidrolitzables que estan adsorbits sobre el TiO_2 poden patir canvis d'especiació. Aquest canvi d'espècie justifica les diferents monocapes observades en la isoterma d'adsorció de pH 2,0 ⁽⁸⁶⁾. Segons la bibliografia, en una solució a pH 2,0 que conté una concentració de Fe^{3+} 100 μM , el 90% de tots els ions de Fe^{3+} en solució corresponen a l'espècie $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ^(87,88). El 10% restant correspon altres espècies com $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ que es detecta a partir de concentracions de Fe^{3+} de 10 μM , i altres espècies com $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ o bé com $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ es detecten en concentracions de Fe^{3+} inferiors a 0,1 μM ⁽⁸⁸⁾. No obstant, quan s'incrementa la concentració total de Fe^{3+} en la solució, la concentració de l'espècie dimèrica, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, es veu incrementada fins al punt que en assolir una concentració d'espècies de Fe^{3+} en equilibri al voltant de 10 mM, la concentració del dímer s'aproxima al valor de concentració en què es troba l'espècie $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Quan el pH de la solució és 2,5 les espècies predominants en la solució són $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ i $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$. Amb aquesta petita variació de pH, la

concentració en què es troben les espècies més hidroxilades i les dimèriques és baixa ^(87,88).

Segons tot això, les dues monocapes de la isoterma obtinguda a pH 2,0 (figura 3.29), són conseqüència de l'especiació del Fe^{3+} en funció de la concentració en què es troba a la solució. En la primera monocapa, l'espècie predominant correspon al $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, i la segona monocapa, que s'inicia a 1600 μM de Fe^{3+} en equilibri, a part de trobar $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, també esdevé un important adsorbat, el dímer $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$.

Respecte a la isoterma obtinguda a pH 2,5, es pot veure que la concentració total de Fe^{3+} en equilibri està per sota de 1000 μM . Per tant, les espècies predominants en la solució són $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ i en menor proporció el $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ i la presència del dímer hidrolitzat és insignificant. Segons la figura 3.29, s'observa que per a qualsevol concentració de Fe^{3+} en equilibri, la concentració de les espècies ($[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ i $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$), és aproximadament tres vegades superior en la isoterma de pH 2,5 que a pH 2,0. Això fa que el pendent de la isoterma de pH 2,5 sigui molt més pronunciat que la de pH 2,0 (veure dades taula 3.15).

Dels estudis d'adsorció del Fe^{3+} sobre el TiO_2 , es va decidir preparar tres solucions col·loïdals, a partir de les quals es van obtenir tres tipus de catalitzadors dopats amb Fe^{3+} . Abans d'utilitzar-los com a fotocatalitzadors, es van fer estudis d'espectroscopia per aprofundir més en l'estudi de l'especiació del Fe^{3+} en els col·loïdes; anàlisis tèrmiques per a caracteritzar la reactivitat del Fe^{3+} en la superfície del TiO_2 i estudis de BET per a definir l'estructura porosa i S_{esp} . De la isoterma obtinguda a pH 2,0 es van escollir dues solucions col·loïdals amb densitats d'adsorció: 0,71 i 1,34 ions de $\text{Fe}^{3+}/\text{nm}^2$. La tercera mostra prové de la isoterma a pH 2,5 amb densitat 0,74 ions de $\text{Fe}^{3+}/\text{nm}^2$. Per abreujar en la terminologia, cada un d'aquests sistemes seran referits com 71-2; 134-2 i 74-2,5 respectivament.

ii) Espectres UV-Visible del TiO_2 col·loïdal dopat amb Fe^{3+}

La figura 3.30 mostra els espectres d'absorció de UV-visible per les tres solucions col·loïdals dopades en dues concentracions diferents de Fe^{3+} . La figura

3.30a, correspon als col·loides amb una concentració de TiO_2 de 19,3 g/l, mentre que la figura 3.30b correspon als espectres de les mateixes solucions col·loïdals però diluïts 1/200 amb una solució de HNO_3 al mateix pH. En tots els casos, el blanc correspon a una solució col·loïdal de TiO_2 sense dopar que té la mateixa concentració de TiO_2 que les corresponents mostres amb les que es vol comparar. D'aquesta manera, les partícules de TiO_2 no contribueixen a l'absorció dels espectres, i únicament es detecta l'absorció corresponent a les espècies de ferro.

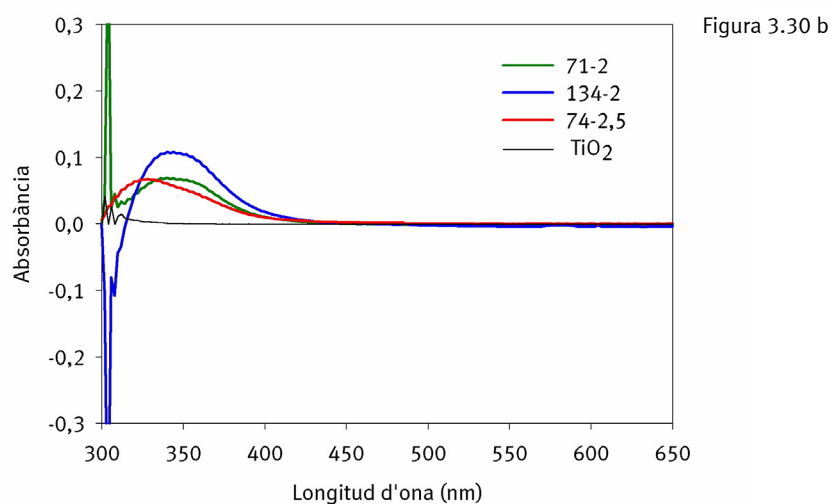
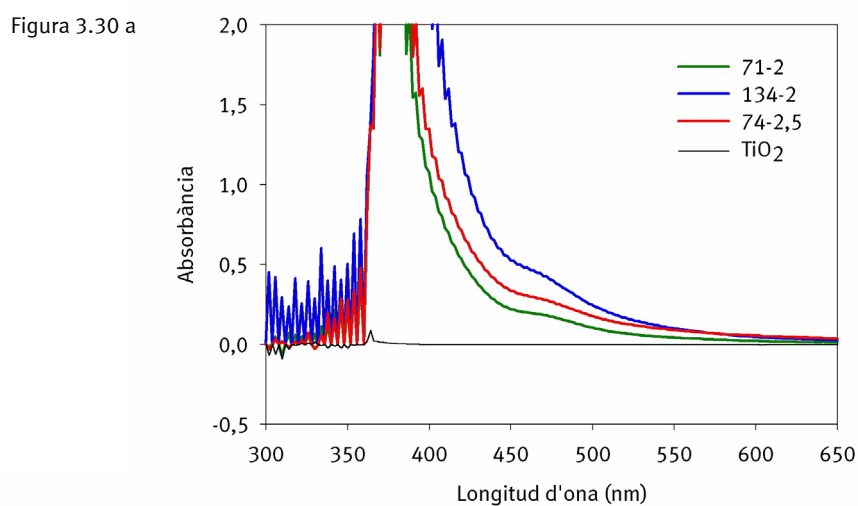


Figura 3.30: Espectres UV-Visible del TiO_2 dopat amb Fe^{3+} . Figura 3.30a: la concentració de TiO_2 en els col·loïdes és de 19,3 g/l. Figura 3.30b: Col·loïdes diluïts 1/200 amb una solució de HNO_3 del mateix pH.

Amb les dades de les isoterms d'adsorció de la figura 3.29, hem calculat que el 95 % i el 99,7% de tots els ions de Fe^{3+} estan associats a la superfície del TiO_2 dels sistemes 71-2 i 74-2,5 respectivament. Respecte al sistema 134-2, el 90% de tot el ferro està adsorbit. Els espectres de la figura 3.30 s'han d'analitzar com els complexos de Fe^{3+} presents en la superfície del TiO_2 .

La figura 3.30a, correspon als espectres UV-Visible obtinguts dels col·loides concentrats, i es pot veure una intensa banda d'absorció, el màxim de la qual surt d'escala del límit d'absorbància (al voltant de 380 nm). En aquest gràfic també s'observa una banda molt més dèbil entre 450-500 nm. La banda més intensa pot ser atribuïda a una superfície de TiO_2 on es troben adsorbits monòmers hidrolitzats de Fe^{3+} . Donat que les espècies $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ en solució mostren un màxim d'absorció al voltant dels 297 nm ⁽⁸⁹⁻⁹²⁾, i que el complex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ no absorbeix en aquesta regió espectral sino entre 500-600 nm, podríem dir que l'espècie predominant és $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$.

Respecte el gràfic 3.30b, que correspon als col·loides diluïts, s'adverteix que és possible mesurar l'absorbància dels col·loides entre 300 i 400 nm ja que el límit d'absorció s'ha desplaçat cap a longitud d'ones menors. En aquest cas, els col·loides a pH 2,0 tenen la banda d'absorbància centrada a 345 nm, mentre que l'espectre del col·loide a pH 2,5 té la banda a 320 nm. A més a més, aquest darrer espectre és clarament asimètric.

Les dues mostres preparades a pH 2,0 es diferencien en la concentració de Fe^{3+} que contenen. La mostra 134-2 conté el doble de Fe^{3+} (16,6 mM) que la mostra 71-2 (8,3 mM Fe^{3+}). Observant el gràfic 3.30b, en el rang de 340-380 nm, hauríem d'esperar que l'absorbància màxima pel sistema més concentrat (134-2) fos el doble que la determinada per la mostra 71-2. No obstant, l'absorbància detectada en la mostra més concentrada és només 1,6 vegades superior a l'absorbància de la mostra menys concentrada. Aquest resultat indica que poden ocórrer dues situacions: a) no tots els ions de Fe^{3+} del sistema 134-2 estan contribuint a l'absorció de la regió compresa entre 340-380 nm; i b) les espècies adsorbides a la superfície del TiO_2 són diferents per a les dues mostres, aquesta opció és però menys plausible donat que les dues mostres absorbeixen en la mateixa regió

espectral. De fet, dels estudis d'absorció del Fe^{3+} (figura 3.29), s'ha determinat en la mostra 134-2 que un 10% de tot el ferro es troba en la solució, en equilibri.

D'altra banda, diagrames d'especiació del Fe^{3+} en solució ⁽⁸⁸⁾ mostren que la principal espècie de Fe^{3+} en solució és el $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, el qual, no absorbeix en la regió espectral compresa entre 340-380 nm. Per altra part, dels càlculs de la isoterma d'adsorció elaborada a pH 2,0 (figura 3.29), s'ha determinat que l'11% de les espècies de ferro adsorbides en la superfície del col·loide de TiO_2 es troben en forma de dímer $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$. A més, també s'ha calculat que la concentració de l'espècie $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ en la superfície del col·loide és de 13,29 mM/l. A partir dels espectres de la figura 3.30b, s'ha determinat que la concentració d'aquest complex és 13,33 mM/l per la mostra 134-2. Els dos resultats, calculats per vies diferents indiquen que el Fe^{3+} es troba bàsicament en forma de complex sobre la superfície del col·loide ($[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$).

Respecte a la mostra 74-2,5 (figura 3.30b), té el màxim d'absorció a 320 nm. Aquest resultat ens permet concloure que en el sistema preparat a pH 2,5, les espècies que s'adsorbeixen són diferents de les determinades a pH 2,0.

iii) Propietats tèrmiques del TiO_2 dopat amb Fe^{3+}

La figura 3.31 correspon a l'anàlisi termogravimètrica (TG) dels tres materials.

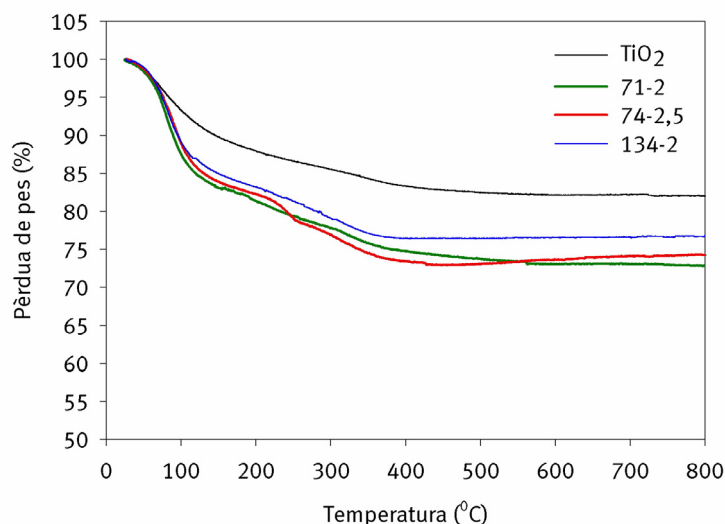


Figura 3.31: Corbes termogravimètriques (TG) del TiO_2 i TiO_2 dopat a diferent pH i diferent concentració de Fe^{3+} .

Les corbes de TG de la figura 3.31, mostren que la presència del Fe^{3+} en la superfície del TiO_2 influeix tant en el contingut d'aigua com en l'estabilitat tèrmica de les mostres. Així, en el cas de la mostra sense dopar, el TiO_2 , la primera pèrdua de massa té lloc entre els 25-120 $^{\circ}\text{C}$ i s'atribueix bàsicament a l'aigua adsorbida per processos físics ⁽⁹³⁾. Per aquesta mateixa mostra, entre 120 i 400 $^{\circ}\text{C}$ té lloc una segona etapa de pèrdua de massa, que correspon a l'eliminació de l'aigua superficial adsorbida químicament. Les corbes de TG de les tres mostres dopades amb Fe^{3+} , mostren que en els mateixos intervals de temperatura que el TiO_2 sense dopar, també té lloc pèrdua de massa. No obstant, a la figura 3.31 es pot apreciar que aquesta pèrdua és major per les tres mostres dopades que pel TiO_2 . A més a més, les etapes en què l'aigua es troba adsorbida per processos físics i químics es diferencien molt més que en la mostra sense dopar. Un examen més detallat d'aquestes corbes, també mostra diferències entre les tres motres dopades. Segons la figura 3.31, la mostra 134-2 perd un 17% del seu pes en dues etapes, mentre que les altres dues, 71-2 i 74-2,5, perden un 27 i un 23 % respectivament en tres etapes.

La figura 3.32 mostra els resultats obtinguts de realitzar l'anàlisi diferencial termogravimètrica (ADT) d'aquests quatre materials.

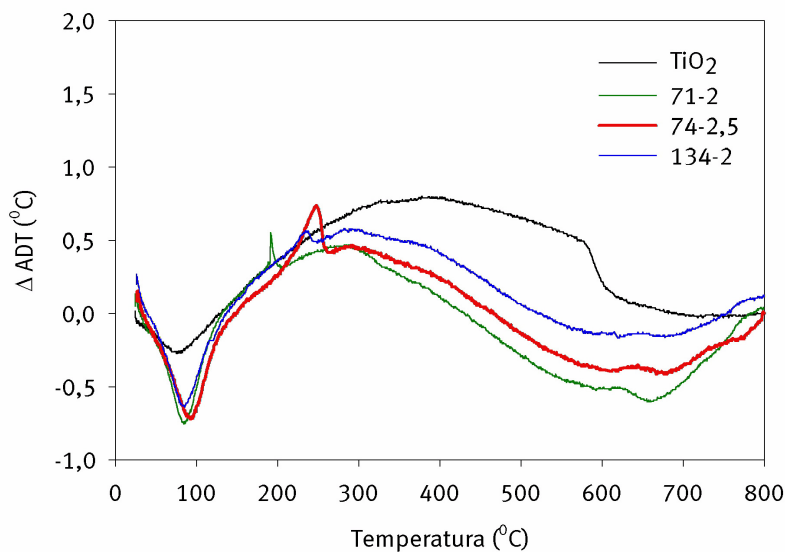


Figura 3.32: Corbes ADT del TiO_2 i TiO_2 dopat amb Fe^{3+} .

En la figura 3.32 s'adverteix la formació d'un pic endotèrmic que té el seu màxim al voltant dels 90 °C, aquest pic correspon a la desorció de l'aigua que es produeix des de la temperatura ambient fins assolir els 120 °C. Per altra part, la desorció de l'aigua que està enllaçada químicament correspon, en les tres corbes d'ADT dels tres materials dopats, a un ampli pic exotèrmic situat entre els 120 i 500 °C de temperatura. Aquest ampli pic, se solapa amb un altre d'estret que es genera entre els 200 i 220 °C. Pel TiO₂, la pèrdua d'aigua adsorbida químicament apareix en aquesta figura com un pic exotèrmic que comprèn el rang de temperatures de 120 a 600 °C. En aquest material no s'observa la formació del pic estret exotèrmic que es genera en els materials dopats.

Encara que la deshidratació/deshidroxilació és un fenomen endotèrmic, en el cas dels materials provinents d'òxids metàl·lic nanoporosos, és sovint representat com un pic exotèrmic ⁽⁹⁴⁾. Aquesta contradicció es pot justificar si associem la deshidroxilació de la superfície amb la condensació entre les nanoestructures que constitueixen la pel·lícula de catalitzador ⁽⁹⁴⁾, ja que la condensació és un fenomen exotèrmic que resulta de la reducció en l'àrea superficial. Per tant, de la deshidroxilació de la superfície d'aquests materials podria resultar un canvi d'entalpia exotèrmica. Una anàlisi comparativa de les corbes de TG i ADT del TiO₂ suggereix la contribució d'altres reaccions al costat de la d'hidroxilació corresponent a l'ampli pic exotèrmic entre els 120 i 600 °C. Cal remarcar que el valor màxim pel TiO₂ s'assoleix a la temperatura de 400 °C, mentre que la pèrdua de massa per sobre d'aquesta temperatura (figura 3.31) és pràcticament insignificant. Els resultats d'estudis previs de XRD ⁽⁹⁴⁾ expliquen aquest màxim així com l'asimetria d'aquest pic exotèrmic per sobre dels 400 °C. Aquests estudis demostren que entre 400 i 450 °C, la dimensió dels cristalls d'anatasa creix bruscament i l'anatasa és finalment convertida en rutil entre els 500 i 600 °C ⁽⁹⁴⁾. Aquest creixement de partícules comporta un alliberament d'energia.

Les corbes d'ADT dels sistemes dopats amb Fe³⁺ (figura 3.32) mostren la formació d'un pic exotèrmic que assolix el seu valor màxim en la temperatura de 300 °C (100 °C per sota del valor assolit amb el TiO₂). Pels dos materials amb menor contingut de Fe³⁺, l'aigua és desorbeix en tot el rang de temperatures que comprèn

l'ampli pic exotèrmic (120-450 $^{\circ}\text{C}$). Ara bé, la formació d'aquest pic també es pot atribuir a la condensació de les partícules. No obstant, la presència de Fe^{3+} en la superfície del TiO_2 aparentment atura el creixement de les partícules i per tant, la transformació de l'anatasa a rutil. Un fenomen semblant ha observat Bishoff ⁽⁹⁵⁾ per altres sistemes de metalls que dopen al TiO_2 . Per temperatures elevades, per sobre de 450 i 500 $^{\circ}\text{C}$ es detecta un pic endotèrmic en els materials dopats, que pot ser degut a la formació de ferro-titanats.

iv) Distribució de la dimensió del porus i àrea de superfície específica

Un cop obtingudes les pel·lícules fines de catalitzador a temperatura ambient, es van escalfar al forn a 300 $^{\circ}\text{C}$. Després d'aquest tractament, s'ha mesurat la isoterma d'adsorció amb nitrogen a la temperatura de 77 K dels tres materials dopats. La figura 3.33 representa la isoterma obtinguda per la mostra 134-2. La forma d'aquesta isoterma és representativa dels tres materials dopats.

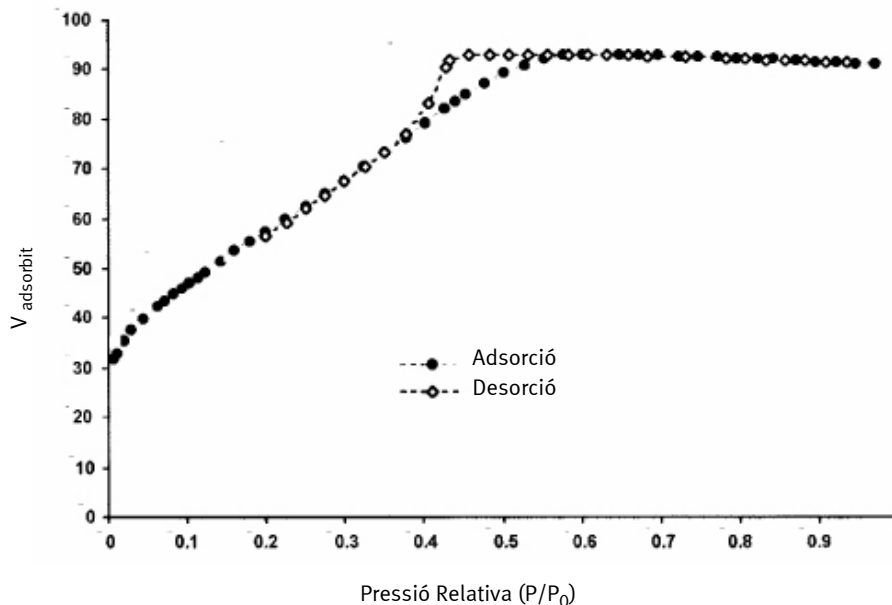


Figura 3.33: Isoterma d'adsorció del nitrogen pel material 134-2 escalfat a 300 $^{\circ}\text{C}$.

S'observa en la figura 3.33 que la forma de la isoterma correspon al tipus IVb, ja que mostra una histèresi entre 0,4 i 0,6 P/P_0 . No obstant, aquestes corbes no tenen una regió convexa després de la part lineal, tret característic de les isoterms de tipus IV. De fet, considerem que tenen les característiques de dos tipus d'isoterms, les de tipus IV i les de tipus Ib ⁽⁹⁶⁾.

Els valors de l'àrea de superfície específica, determinats per l'equació de BET (equació [3.13]) realitzada amb N_2 , així com el volum dels porus i el diàmetre promig del porus d'aquests materials es troben en la taula 2.3. Els resultats exposats en aquesta taula indiquen que en realitzar el dopatge del TiO_2 a concentracions elevades de Fe^{3+} o bé a pH de 2,5 es promouen estructures més obertes i per tant un major volum de porus.

Tenint en compte que el valor de S_{esp} d'un material és la superfície total, incloent també la corresponent a l'interior dels porus, hauríem d'esperar que el catalitzador amb més S_{esp} és el que té també un major volum de porus. No obstant, observant els resultats de la taula 2.3, deduem que la relació entre S_{esp} i volum de porus dels materials que hem dopat no és senzilla, ja que 71-2 té la mateixa S_{esp} que el preparat a pH 2,5 (74-2,5), però el volum de porus del primer és menor que el de l'altre material. Respecte a la mostra 134-2, és la que té major S_{esp} malgrat tenir el mateix volum de porus que la mostra preparada a pH 2,5. Aquestes diferències en l'estructura del porus poden produir-se durant el procés en què els materials s'escalfen a 300 °C. Diferències en l'estabilitat tèrmica poden provocar un grau de condensació diferent durant el procés d'escalfat. Un examen comparatiu de les corbes d'ADT pels dos materials preparats a pH 2,0 indica que el de major concentració de Fe^{3+} té més estabilitat tèrmica. Per altra part, és força difícil extreure alguna conclusió quan es comparen les corbes d'ADT dels dos materials amb la mateixa concentració de Fe^{3+} però preparats a pH diferent. La mostra preparada a pH 2,5 és la que té una relació $S_{esp}/volum$ porus menor. Això podria influir en el fet que és el material amb menor estabilitat tèrmica.

Donat que la forma de les isoterms suggereix la presència de microporositat, s'han analitzat els valors de la isoterma, obtinguts utilitzant el model de densitat funcional teòric (DFT) pels porus cilíndrics en una superfície d'òxid (aquest model és

disponible per Micromeritics). La S_{esp} cumulativa versus els porus d'aquests materials mostra en el cas del gel 71-2 que el 19% de l'àrea superficial dels porus està associada a microporus, el diàmetre dels quals és 7 Å; l'àrea superficial restant és dins dels nanoporus, amb diàmetres entre 15 i 45 Å. Pel que fa a les mostres 74-2,5 i 134-2, el 12 % i el 14% de l'àrea dels porus té un diàmetre de 9,5 Å i la resta està associat amb porus de diàmetre entre 30 i 60 Å.

En general, els tres materials dopats amb Fe^{3+} tenen ultramicroporus (<10 Å diàmetre) a més a més dels mesoporus ⁽⁹⁶⁾. El rang de porositat obtingut pel model DFT explica la forma de la isoterma d'adsorció del N_2 de la figura 3.33. La mostra 71-2 és la que té un major percentatge d'ultramicroporus alhora que també té la dimensió dels porus més petita. El material preparat a pH 2,0 amb major contingut de Fe^{3+} dopant la superfície del TiO_2 , és el col·loide que hauria de ser més estable perquè té l'estructura més compacta.

Taula 3.16: Quadre-resum dels principals trets que diferencien els quatre catalitzadors disposats en pel·lícules fines

Paràmetre estudiat	Principals característiques de cada mostra
pH de les solucions col·loïdals	<p>Influeix en el procés de dopatge per adsorció. Determina l'espècie en què es pot trobar l'ió metàl·lic en solució.</p> <p>Espècies majoritàries de Fe^{3+} a pH 2,0: Per $[\text{Fe}^{3+}] < 1,5$ mM : $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ i $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ -Per $[\text{Fe}^{3+}] > 1,5$ mM : $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ i $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$</p> <p>Espècies majoritàries de Fe^{3+} a pH 2,5: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ i $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$</p>
Espectres UV-Visibles	<p>Els espectres, de les tres mostres dopades, mostren que l'absorció es deu principalment a la presència de l'espècie $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ sobre la superfície del TiO_2.</p>
Propietats Tèrmiques (TG i ADT)	<p><u>Corbes de TG:</u> indiquen que els catalitzadors dopats amb Fe^{3+} tenen un major contingut d'aigua que el TiO_2 sense dopar. <u>Corbes ADT:</u> La presència de Fe^{3+} en la superfície del TiO_2 atura la transformació d'anatasa a rutil, i per tant, atura el creixement de les partícules.</p>
Porositat i Superfície específica	<p>Les mostres 134-2 i 74-2,5 són les que tenen un major i igual volum de porus. La mostra amb menor volum de porus és 71-2. Mostres 71-2 i 74-2,5 tenen la mateixa S_{esp}. Mostra 134-2 és la que té major S_{esp}.</p>

3.4.1.2 Destrució fotocatalítica de l'etanol i l'acetaldehid pel TiO₂ i

TiO₂ dopat amb Fe³⁺. El paper de l'adsorció i el del vapor d'aigua

Un cop estudiada la preparació i característiques de les pel·lícules fines de TiO₂ i TiO₂ dopat amb Fe³⁺ (apartat 3.4.1.1), s'ha estudiat quina activitat fotocatalítica tenen aquests materials. En aquest apartat s'estudiarà el paper de l'adsorció en fase gas de l'etanol i el vapor d'aigua sobre la superfície del catalitzador en condicions d'obscuritat. Tots els experiments de fotocatalisi realitzats en aquest apartat s'han efectuat amb el muntatge experimental representat a la figura 2.7. Mitjançant el model cinètic de LH s'ha quantificat l'oxidació fotocatalítica de l'etanol i l'acetaldehid per a diferents percentatges d'humitat relativa.

i) Isotermes d'adsorció en obscuritat de l'aigua sobre la superfície del catalitzador

Per tal de poder estudiar quin efecte té la superfície del catalitzador quan està hidratada durant l'oxidació fotocatalítica de l'etanol, s'ha dut a terme un conjunt d'experiments previs, en els quals s'ha investigat l'adsorció en obscuritat de l'aigua sobre la superfície dels tres catalitzadors dopats amb Fe³⁺ i del TiO₂ sense dopar.

La figura 3.34 correspon a la isoterma d'adsorció de l'aigua sobre la superfície dels quatre catalitzadors objecte d'estudi. Segons s'observa, totes les isotermes representades en el gràfic tenen les característiques de la isoterma de tipus II ⁽²⁸⁾. Aquest tipus d'isoterma normalment s'obté en una adsorció física i és possible advertir que a mesura que s'incrementa el percentatge de HR en el flux, té lloc els fenòmens de capil·laritat i condensació de l'aigua en els porus. El primer punt on es produeix un canvi de corbatura d'aquestes isotermes està relacionat amb la formació d'una monocapa i té lloc, segons la figura 3.34, quan el percentatge de HR està entre 8 i 12 %. Només per la mostra corresponent a 71-2 la formació d'aquesta monocapa es produeix quan el percentatge de HR és més elevat (27%). Respecte al fenomen de capil·laritat i condensació de l'aigua en els porus té lloc quan la HR és al voltant del 50% excepte per les mostres: 71-2, que té lloc quan el percentatge de HR és del 58 %, i quan el reactor no conté el catalitzador (ni anells de vidre), en aquest cas, té lloc quan la HR és del 82 %.

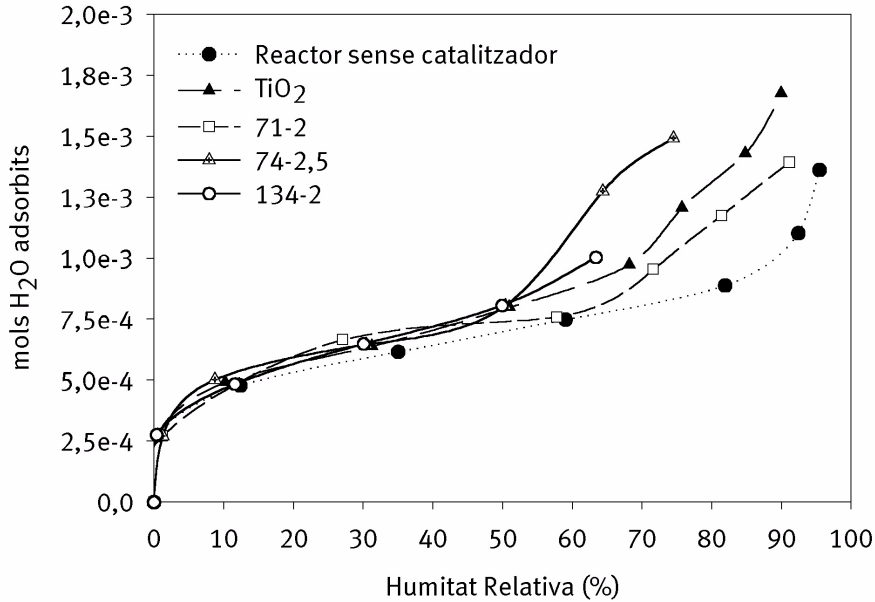


Figura 3.34: *Isoterms d'adsorció en obscuritat de l'aigua sobre la superfície del catalitzador. Condicions experimentals: temperatura 22°C; sistema en recirculació; Q_R : 250 ml/min; massa catalitzador: 5 mg aproximadament.*

Els resultats de la figura 3.34 indiquen que l'adsorció de l'aigua en el sistema (reactor, tubs, connexions...) és molt important. Comparant la isoterma obtinguda quan el reactor no conté ni catalitzador ni anells de vidre, respecte les altres quatre isoterms restants, s'aprecia que és molt poca la quantitat de mols d'aigua adsorbits sobre la superfície de cada un dels catalitzadors. Aquest resultat és el que caldria esperar, ja que la quantitat de massa de catalitzador usada en aquest apartat és només 5 mg.

Els resultats de la figura 3.34 s'han ajustat al model de BET donat que després de la formació d'una monocapa, la isoterma no assoleix el nivell de saturació que proposa el model de Langmuir sinó que els catalitzadors continuen adsorbint aigua generant més capes. El model de BET ha estat proposat també en els anteriors experiments realitzats en aquesta tesi i correspon a l'equació [3.13].

En la taula 3.17 es troben els resultats obtinguts d'ajustar les dades experimentals al model de BET.

Taula 3.17: Paràmetres de les isoterms d'adsorció en obscuritat de l'aigua pels diferents catalitzadors, respecte la quantitat adsorbida en el sistema. Model aplicat: BET.

Catalitzador	Màxim de mols adsorbits per monocapa	μ (molècules _{ads} /nm ²)	Θ	r^2
TiO ₂	2,5 E-5	17,7	2,7	0,994
71-2	7,8 E-6	5,0	1,6	0,999
74-2,5	8,9 E-5	57,3	1,4	0,997
134-2	9,2 E-5	51,7	1,2	0,998

Els resultats d'aquesta taula corresponen únicament a l'adsorció de l'aigua sobre la superfície del catalitzador, és a dir, en cada cas s'ha restat la quantitat de mols d'aigua adsorbits en una monocapa quan el reactor no conté ni el catalitzador ni els anells de vidre.

Un cop determinada la quantitat màxima de mols d'aigua adsorbits en una monocapa, per tal de poder comparar els quatre catalitzadors, s'han homogeneïtzat els resultats per quantitat de molècules d'aigua adsorbides per unitat de superfície (μ). Els resultats obtinguts ens indiquen que la mostra 74-2,5 és la que té més capacitat per adsorbir H₂O sobre la seva superfície, no obstant el catalitzador amb més S_{esp} és el 134-2 (veure taula 2.3). Per tant, la S_{esp} no és l'únic paràmetre determinant en els processos d'adsorció sinó que cal considerar-ne altres com la porositat dels materials. En la figura 3.34 també s'adverteix que la mostra 74-2,5 és el catalitzador que té més adsorció, quan el contingut d'aigua en el sistema és superior al 50% de HR.

Comparant els tres catalitzadors dopats amb Fe³⁺, s'adverteix que el mètode de preparació afecta la capacitat d'adsorció de les mostres. A la taula 3.17 es pot comprovar que a l'incrementar la concentració de Fe³⁺ o el pH de la solució col·loidal, s'adsorbeixen més molècules d'aigua sobre la superfície del catalitzador.

D'altra banda, a l'apartat 2.2.1 de materials i mètodes, s'ha dit que per aconseguir que les solucions col·loïdals quedin ben fixades en la superfície dels anells de vidre, cal sotmetre aquests anells empapats de la solució col·loidal corresponent a la temperatura de 300 °C. La figura 3.35 mostra l'anàlisi TG de les tres solucions col·loïdals dopades amb Fe³⁺ un cop s'han escalfat a 300 °C.

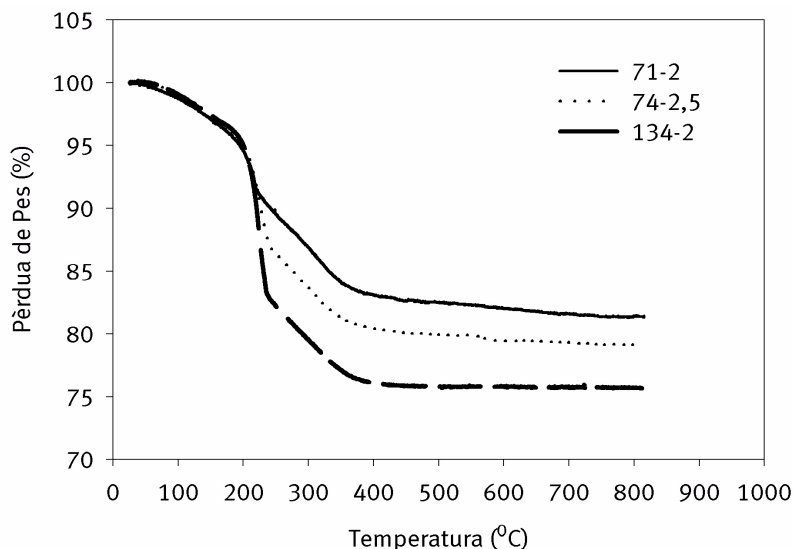


Figura 3.35: Corbes termogravimètriques (TG) dels col·loides de TiO_2 dopats a diferent pH i diferent concentració de Fe^{3+} . Mostres obtingudes a la temperatura de 22 °C i després escalfades a 300 °C.

Segons la figura 3.35, la pèrdua de massa té lloc en dues etapes. La primera, des de la temperatura ambient fins als 200°C, s'atribueix a la pèrdua d'aigua adsorbida per processos físics. La segona, entre 200-400 °C, la pèrdua de massa és deguda a l'aigua adsorbida químicament a la superfície dels catalitzadors. A partir dels 400 °C, els tres sistemes assoleixen un estat estacionari i ja no s'observa més pèrdua de massa.

Avaluant la pèrdua de pes total (en percentatge) un cop cada mostra assoleix l'estat estacionari s'obté: la mostra 71-2 ha perdut un 19% de massa, 74-2,5 un 21% i 134-2 un 24%. Aquests resultats ens permeten deduir que de les tres sotmeses a 300 °C, la mostra 71-2 és la que té un major contingut total d'aigua en la seva estructura.

ii) Isotermes d'adsorció en obscuritat de l'etanol sobre la superfície dels catalitzadors

En aquest punt, estudiarem les isotermes d'adsorció de l'etanol, en obscuritat, sobre les pel·lícules fines de TiO_2 sense dopar i quan estan dopades amb Fe^{3+} , abans d'iniciar la fotocatalisi. En tots els casos, el contingut d'aigua en el sistema correspon a un 0,5% de HR.

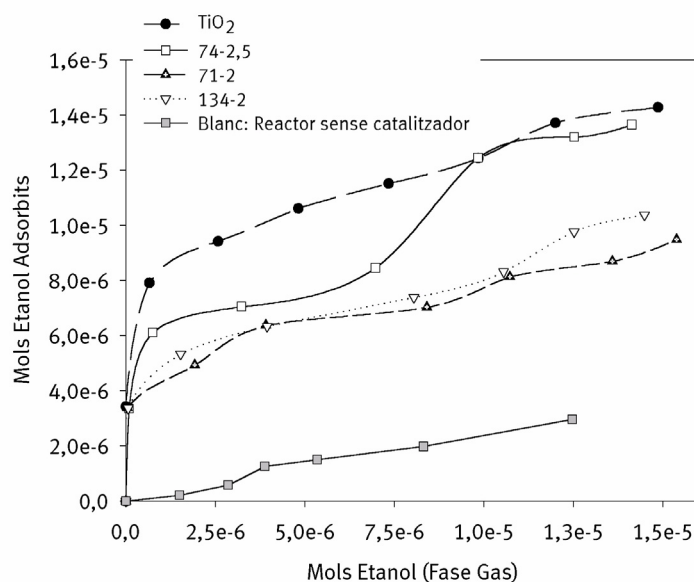


Figura 3.36: Isoterms d'adsorció en obscuritat de l'etanol. Condicions experimentals: massa de catalitzador: 5 mg; temperatura 22 °C; sistema en recirculació; Q_R : 250 ml/min; HR: 0,5%.

En cada cas, aquestes isoterms mostren diferents capes en el procés d'adsorció de l'etanol. Això es deu probablement a l'existència de diferents llocs d'adsorció per a l'etanol en la superfície dels catalitzadors. De fet, Pilkenton et al. ⁽²⁷⁾ van determinar dos llocs diferents on l'etanol es pot adsorbir sobre la superfície del TiO₂.

El blanc de la figura 3.36, correspon a la isoterma d'adsorció d'etanol en el sistema quan el reactor no conté ni catalitzador, ni anells de vidre. Però amb un 0,5 % d'humitat relativa en el flux gasós.

Ajustant els resultats experimentals de la figura 3.36, al model de BET és possible observar (taula 3.18) que cada catalitzador té una capacitat diferent per adsorbir l'etanol. La pel·lícula de TiO₂ sense dopar és la que requereix major nombre de molècules d'etanol adsorbides per nm² a fi d'assolir la formació d'una monocapa. Pel que fa a les pel·lícules dopades amb Fe³⁺, la que ha estat preparada a pH 2,5 presenta una forma d'isoterma d'adsorció d'etanol molt diferent a la dels altres materials. Segons la figura 3.36, aquesta isoterma té dues monocapes d'adsorció d'etanol clarament diferenciades. Ja s'ha esmentat en el punt 3.4.1.1, que pel catalitzador preparat a pH 2,5 s'ha determinat que l'espècie de ferro més

Taula 3.18: Paràmetres de les isoterms d'adsorció en obscuritat de l'etanol per les diferents pel·lícules de catalitzador i substraient els mols d'etanol adsorbits en el sistema. Model aplicat: equació de BET.

Catalitzador	mols adsorbits per monocapa	μ (molècules _{ads} /nm ²)	Θ	r^2	% Etanol adsorbit
TiO_2	1,3 E-5	9,1	1,0	0,993	55,8
71-2	5,5 E-6	3,5	1,4	0,998	38,9
74-2,5	5,7 E-6	3,7	1,9	0,999	55,8
134-2	5,9 E-6	3,3	1,4	0,995	43,8

predominant a la superfície és $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O}_5)]^{2+}$. Així doncs, les dues monocapes d'aquesta isoterma poden atribuir-se a una major presència d'espècies hidrolitzades sobre la superfície del TiO_2 . Per altra part, el TiO_2 i el 74-2,5 són en els que s'ha determinat major percentatge d'etanol adsorbit sobre la superfície en condicions d'obscuritat i per a una mateixa quantitat d'etanol injectat en el sistema. Respecte als catalitzadors dopats a pH 2,0, el percentatge d'etanol adsorbit, calculat en acabar la isoterma, indica que 71-2 i 134-2 són els materials amb menor capacitat d'adsorció respecte al TiO_2 i 74-2,5.

Si considerem la S_{esp} d'aquests materials (veure taula 2.3) amb la μ calculada a la taula 3.18, és possible concloure que l'àrea de superfície específica no afecta la capacitat que tenen aquestes pel·lícules per adsorbir etanol. De fet, el dopatge del TiO_2 amb Fe^{3+} suposa un increment de la S_{esp} , però en contraposició, es pot veure que el valor de μ que s'obté és considerablement inferior al del TiO_2 . En canvi, el pH amb què han estat preparats aquests materials sí que afecta considerablement al procés d'adsorció d'etanol.

En els gràfics de la figura 3.37 es considera el paper que juga l'aigua en el procés d'adsorció en obscuritat de l'etanol sobre aquestes pel·lícules de catalitzador. L'increment d'aigua en el sistema provoca la disminució del nombre de molècules d'etanol adsorbides per nm² de superfície. Això es deu, com ja s'ha dit amb anterioritat, a la competència entre l'etanol i l'aigua pels llocs de superfície activa que té cada catalitzador. Donat que l'aigua s'adsorbeix més fortament en la superfície, això provoca el desplaçament de l'etanol.

Figura 3.37 a:
Catalitzador TiO_2

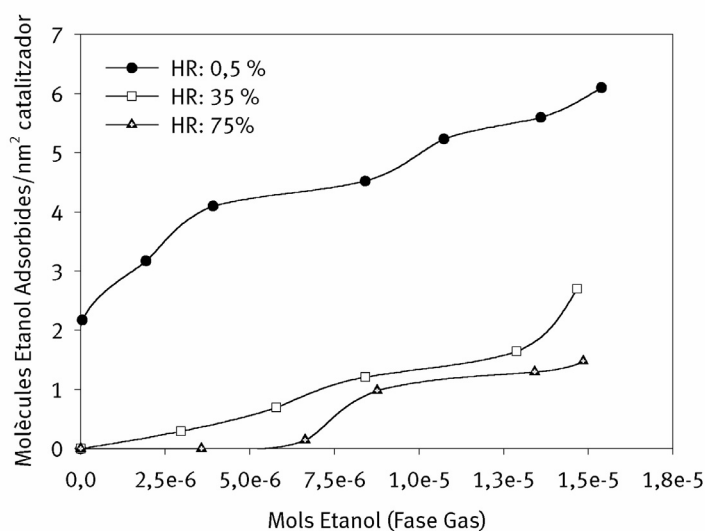
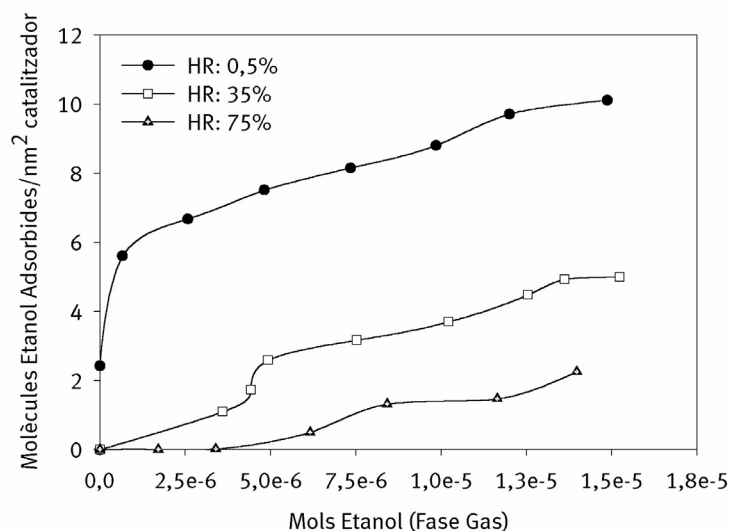


Figura 3.37 b:
Catalitzador : 71-2

Figura 3.37: Isotermes d'adsorció en obscuritat de l'etanol. Condicions experimentals: massa de catalitzador: 5 mg; temperatura 22°C ; sistema en recirculació; volum sistema: 592 ml; Q_R : 250 ml/min.

S'ha estudiat la competència existent entre l'aigua i l'etanol per adsorbir-se sobre el TiO_2 i el catalitzador dopat 71-2. Segons la figura 3.37, en tots dos casos s'aprecia que a mesura que s'incrementa el contingut d'aigua en el sistema (això implica major percentatge de HR), el nombre de molècules d'etanol, adsorbides per unitat de superfície, es veu considerablement reduït. Dels gràfics de la figura 3.37 es dedueix

que l'aigua té més afinitat per adsorbir-se que l'etanol, i consegüentment, l'etanol es veu desplaçat per l'aigua durant el procés d'adsorció en obscuritat.

Avaluant el percentatge total d'etanol adsorbit al finalitzar les isoterms, sobre la superfície dels dos catalitzadors, s'ha determinat quan el reactor és al 35% de HR, que el nombre de molècules d'etanol que deixen d'adsorbir-se és el 43% respecte a l'experiment en què el contingut d'aigua és molt baix (HR: 0,5 %). En canvi, a l'avaluar l'efecte d'incrementar més el contingut d'aigua en el sistema (HR: 75%), es deixen d'adsorbir més molècules d'etanol en el sistema dopat, 71-2, en el qual l'adsorció d'etanol és reduïda un 65%, mentre que pel TiO_2 , aquest increment del contingut d'aigua suposa una reducció d'adsorció de l'etanol del 58%.

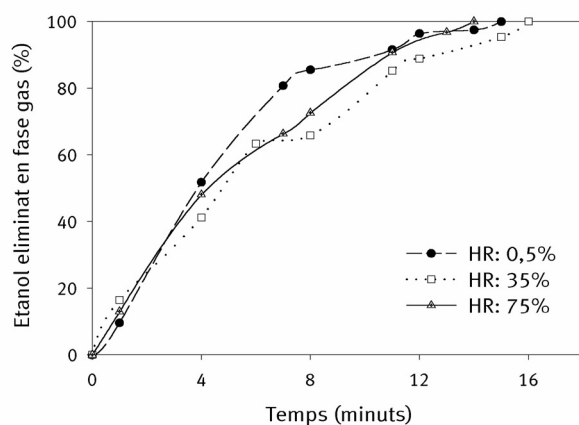
Aquests resultats semblen indicar que elevats continguts d'aigua afecten més negativament, els processos d'adsorció d'etanol, en el catalitzador dopat amb Fe^{3+} (71-2) que pel TiO_2 sense dopar.

iii) Oxidació fotocatalítica de l'etanol i els seus intermedis: l'efecte de l'aigua

L'estudi de la reactivitat d'aquests materials es va fer, primer, considerant l'efecte de la HR i posteriorment (apartat iv) considerant el paper del Fe^{3+} quan està dopant el TiO_2 .

Pel que fa a l'efecte del contingut d'aigua en el sistema, sembla ser que el %HR afecta força a la taxa d'oxidació de l'etanol i l'acetaldehid. Concretament pel cas de l'etanol, quan el %HR en el sistema és del 35%, la constant de velocitat de l'etanol es veu força reduïda respecte a l'obtinguda amb una HR del 0,5%. En canvi, per HR elevades en el sistema, l'eliminació d'etanol en fase gas torna a veure's afavorida (veure's taula 3.19).

La figura 3.38 mostra el gràfic que correspon al percentatge d'etanol eliminat en fase gas, respecte a la seva concentració en fase gas abans d'iniciar la fotocatalisi, amb el TiO_2 i el catalitzador (71-2), per a diferents percentatges d'humitat relativa.



Gràfic 3.38a:
Pel·lícules de TiO_2

Gràfic 3.38b: pel·lícules dopades amb Fe^{3+} (71-2).

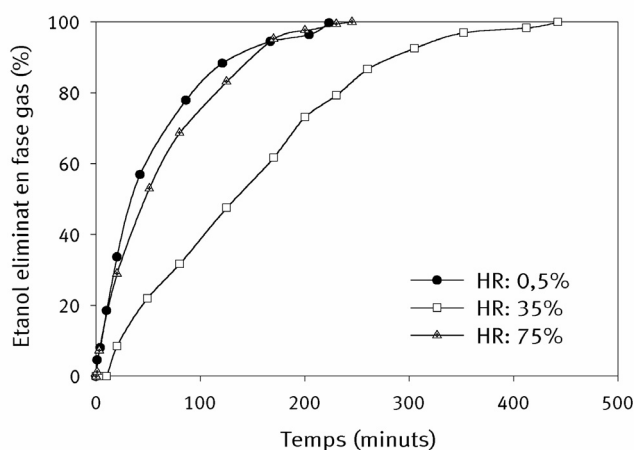


Figura 3.38: Percentatge d'etanol eliminat en fase gas en funció del contingut d'aigua en el sistema. Condicions experimentals: sistema en recirculació; Q_R : 250 ml/min; irradiació amb fluorescents de llum negra; temperatura de 22 °C. Figura 3.38a: massa de catalitzador 5 mg TiO_2 i figura 3.38b: 5 mg (71-2).

Comparant els dos gràfics de la figura 3.38, s'observa que el procés és molt més ràpid quan el TiO_2 està sense dopar que si conté Fe^{3+} a la seva superfície. Avaluant els resultats del gràfic 3.38a amb els estudis fets amb TiO_2 (DP 25) en pols (figura 3.17a), es pot veure que treballant amb pel·lícules fines de catalitzador, la reacció d'eliminació d'etanol transcorre molt més ràpidament, ja que amb només 15 minuts s'assoleix el 100 % d'eliminació per a una concentració inicial en fase gas de 1085-1198 mg/m^3 d'etanol, mentre que treballant amb pols (figura 3.17a) es requereix més de 16 hores per a eliminar una concentració d'etanol inicial, en fase gas, de

l'ordre de 600 mg/m^3 .

Pel que fa a l'efecte de l'aigua s'observa una situació oposada a la determinada quan s'empren els catalitzadors en pols. En el cas de treballar amb pel·lícules fines, l'increment del percentatge de HR en el reactor retarda l'assoliment del 100 % d'eliminació d'etanol. No obstant, es pot apreciar que el menor rendiment d'eliminació s'obté quan el contingut d'aigua correspon al 35% de HR, però si es continua incrementat aquest percentatge, la reacció torna a transcórrer més ràpidament encara que no supera el rendiment obtingut amb la HR del 0,5 %.

Respecte al gràfic 3.38b, encara que es requereix molt més temps per aconseguir eliminar el 100% d'etanol en fase gas, s'aprecia el mateix comportament versus la quantitat d'aigua present, que el determinat pel cas del TiO_2 . És a dir, l'increment del percentatge de HR en el reactor, no permet que les pel·lícules de TiO_2 dopades amb Fe^{3+} assoleixin abans l'eliminació total d'etanol en fase gas. Altre cop, pel 35% de HR s'obté la situació reactiva més desfavorable.

Les constants de velocitat de reacció que s'han calculat per a cada cas es mostren a la taula 3.19.

Taula 3.19: Constants de velocitat de reacció (k_1) i constants d'adsorció (K_{ads}) de l'etanol obtingudes per les pel·lícules fines de TiO_2 i (71-2) per a diferents percentatges de HR.

<i>Catalitzadors</i>	<i>Model LH:</i> $k_1 \text{ (mg/m}^3\text{min)}$	K_{ads} $\text{(mg/m}^3\text{)}^{-1}$	R^2
TiO_2 (0,5 % HR)	205 ($\pm 45, 1$)	8,9 E-4	0,994
TiO_2 (35 % HR)	77 ($\pm 22, 3$)	7,9 E-4	0,989
TiO_2 (75 % HR)	70 ($\pm 27, 5$)	9,3 E-4	0,990
71-2 (0,5 % HR)	21 ($\pm 3, 7$)	5,9 E-4	0,990
71-2 (35 % HR)	2,5 ($\pm 3, 3 \text{ E-}1$)	1,7 E-3	0,992
71-2 (75 % HR)	15 ($\pm 3, 4$)	8,6 E-4	0,993

Els resultats obtinguts d'aplicar el model de LH ens indiquen que la taxa d'oxidació de l'etanol disminueix a mesura que s'incrementa el contingut d'aigua en el sistema, assolint un mínim al 35 % HR, pel sistema 71-2. Això significa que l'aigua i l'etanol competeixen pels mateixos llocs actius de la superfície del catalitzador, i que l'aigua s'adsorbeix més fortament.

Amb els resultats de la taula 3.19 es pot dir que per a optimitzar el màxim rendiment d'aquests catalitzadors, cal treballar amb un contingut d'aigua en el sistema molt baix (HR:0,5%). Oposadament, si es treballa amb els catalitzadors en pols (TiO_2 (DP25) i $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1)) (apartat 3.3.2), cal que la HR del sistema sigui del 60% per a optimitzar l'ús d'aquests catalitzadors. L'efecte contraposat de l'aigua segons si el catalitzador és en pols o en pel·lícula fina, pot justificar-se mitjançant els estudis de TG (figura 3.35). Els resultats de la TG demostren que les pel·lícules de catalitzador contenen aigua. Tenint en compte que durant la reacció també es produeix H_2O com a producte, és pot suposar que incrementar encara més el contingut d'aigua en el reactor retardi el procés. Així doncs, treballant sota aquestes condicions, el catalitzador no necessita aigua com a reactant si el que es vol oxidar fotocatalíticament és l'etanol.

A mesura que es va oxidant l'etanol es genera acetaldehid, el qual posteriorment també s'oxida. Sota les condicions en què es treballa en aquest apartat, la degradació fotocatalítica de l'acetaldehid es veu afavorida quan el contingut d'aigua en el reactor augmenta.

La figura 3.39 correspon al percentatge d'acetaldehid oxidat per les pel·lícules de TiO_2 i la mostra dopada 71-2, segons diferents continguts d'aigua en el reactor. Aquests percentatges d'acetaldehid oxidat corresponen a diferents temps de reacció.

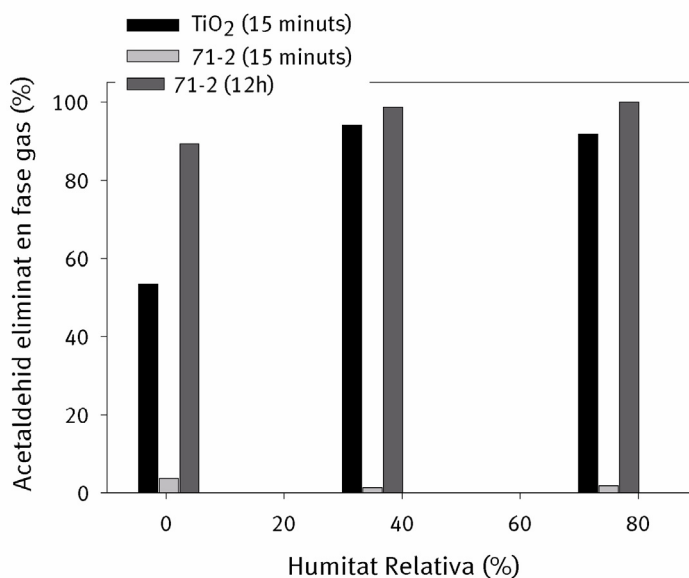


Figura 3.39: Percentatge d'acetaldehid eliminat en fase gas als 15 minuts i 12 hores després d'haver iniciat la seva degradació fotocatalítica. Aquests percentatges han estat calculats pels catalitzadors: TiO_2 i (71-2) per a diferents %HR. Condicions experimentals: sistema en recirculació; massa de catalitzador: 5 mg; Q_R : 250 ml/min; irradiació amb fluorescents de llum negra; temperatura de 22 °C.

Podem observar en la figura 3.39, i pel catalitzador sense dopar (TiO_2), que quan la HR és del 35 o del 75%, 15 minuts després de començar a detectar la degradació en fase gas d'acetaldehid, aquest està pràcticament tot eliminat. Quan el percentatge de HR és de 0,5 % s'aprecia que s'ha eliminat més de la meitat de l'acetaldehid detectat en fase gas. Comparant aquests resultats amb els obtinguts pel catalitzador (71-2), podem comprovar que la reacció d'oxidació de l'acetaldehid té lloc molt més lentament pel catalitzador dopat (71-2). Així veiem que 15 minuts després d'iniciar-se l'oxidació de l'acetaldehid, pràcticament no es detecta la desaparició d'aquest compost en fase gas. Dotze hores després, el percentatge eliminat és força alt, especialment quan el contingut d'aigua en el sistema és elevat.

En tots dos catalitzadors s'aprecia que l'oxidació de l'acetaldehid es veu afavorida per humitats relatives elevades. La següent taula mostra els paràmetres obtinguts d'ajustar els resultats experimentals al model de LH.

Taula 3.20: Constants de velocitat de reacció (k_2) i constants d'adsorció (K_{2ads}) de l'acetaldehid obtingudes per les pel·lícules fines de TiO_2 i 71-2 per a diferents percentatges de HR a partir de l'oxidació de l'etanol.

<i>Catalitzador</i>	<i>Model LH:</i> k_2 ($mg/m^3 min$)	K_{2ads} (mg/m^3) ⁻¹	R^2
<i>TiO₂ (0,5 % HR)</i>	15 (±1,94)	9,7 E-3	0,995
<i>TiO₂ (35 % HR)</i>	17 (±3,83)	1,3 E-2	0,991
<i>TiO₂ (75 % HR)</i>	19 (±3,02)	1,0 E-2	0,993
<i>71-2 (0,5 % HR)</i>	8,2 E-1 (±6,4 E-2)	1,8 E-2	0,992
<i>71-2 (35 % HR)</i>	8,1 E-1 (±1,0 E-1)	1,8 E-1	0,996
<i>71-2 (75 % HR)</i>	2,3 (±2,0 E-1)	1,1 E-2	0,994

El fet que l'oxidació fotocatalítica de l'acetaldehid es vegi afavorida quan el contingut d'aigua en el reactor és elevat, pot ser degut a què aquesta substància es concentra prop de la superfície del catalitzador mitjançant enllaços d'hidrogen, o per la seva solubilitat amb l'aigua que hi ha a la interfície. A mesura que s'incrementi el percentatge de HR en el reactor, més aigua hi haurà a la interfície entre el catalitzador i la fase gas, consegüentment, més quantitat d'acetaldehid podrà concentrar-se en la superfície del catalitzador. A la taula 3.19 s'ha demostrat que l'increment de HR afecta negativament l'oxidació fotocatalítica de l'etanol, aquest efecte negatiu és més important que l'efecte beneficiós que genera l'increment de HR en la reacció d'oxidació de l'acetaldehid.

Els resultats de la taula 3.20 demostren que la velocitat en què s'oxida fotocatalíticament l'acetaldehid és més elevada amb l'increment de vapor d'aigua en el sistema.

Pel que fa a la taxa de mineralització detectada en aquests experiments en què s'ha variat la HR, el següent gràfic mostra la quantitat de CO_2 produïda respecte la quantitat d'etanol oxidada 1 hora després d'iniciar la fotocatalisi amb el TiO_2 sense dopar i 15 hores i mitja després per al catalitzador dopat (71-2).

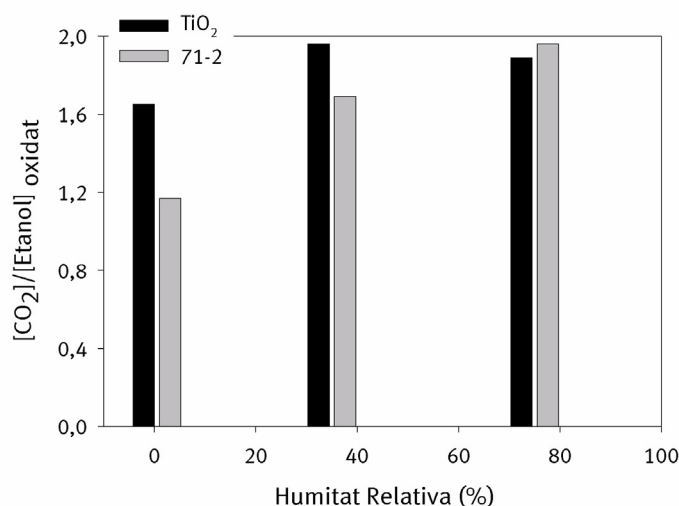


Figura 3.40: Comparació del grau de mineralització de l'etanol segons la HR en el reactor i per a dos tipus de catalitzadors: TiO_2 i $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (71-2). Condicions experimentals: sistema en recirculació; Q_R : 250 ml/min; massa de catalitzador 5 mg; irradiació amb fluorescents de llum negra i temperatura de 22 °C.

En aquesta figura es pot veure que el grau de mineralització de l'etanol, obtingut quan el catalitzador està disposat en forma de pel·lícules fines dipositades sobre anells de vidre, és considerablement superior als experiments realitzats amb el catalitzador en pols. Aquesta taxa de mineralització ha estat calculada a partir de la diferència entre la concentració de CO_2 detectada 1 hora (pel TiO_2) i 15 hores i mitja (pel 71-2) després d'iniciar la fotocatalisi, respecte l'etanol injectat en el sistema abans d'iniciar la fotocatalisi.

Segons la figura 3.40, s'assoleix la mineralització total en dues situacions: quan la HR és del 35% i el catalitzador és el TiO_2 i quan la HR és del 75% i el catalitzador és el 71-2. En els casos restants no s'assoleix la mineralització total. Això ens indica que possiblement té lloc la formació d'altres intermedis que no han pogut ser detectats en fase gas pel FT-IR. Per tots dos catalitzadors s'adverteix que l'increment del contingut d'aigua afavoreix més la mineralització dels compostos orgànics presents en el reactor.

Per altra part, un cop més es demostra que l'activitat fotocatalítica del TiO_2 dopat amb Fe^{3+} és menor que la del catalitzador sense dopar.

iv) Oxidació fotocatalítica de l'etanol i el seu intermedi: efecte del mètode de preparació

Finalment, s'ha dut a terme l'estudi d'oxidació fotocatalítica de l'etanol per les tres mostres de TiO_2 dopades amb Fe^{3+} en diferents concentracions i a diferents pH. Aquests experiments s'han realitzat amb una HR en el sistema de 0,5% i es pretén estudiar com afecta el mètode de preparació del catalitzador amb l'activitat fotocatalítica.

La figura 3.41 representa el percentatge d'etanol eliminat en fase gas per a cada material:

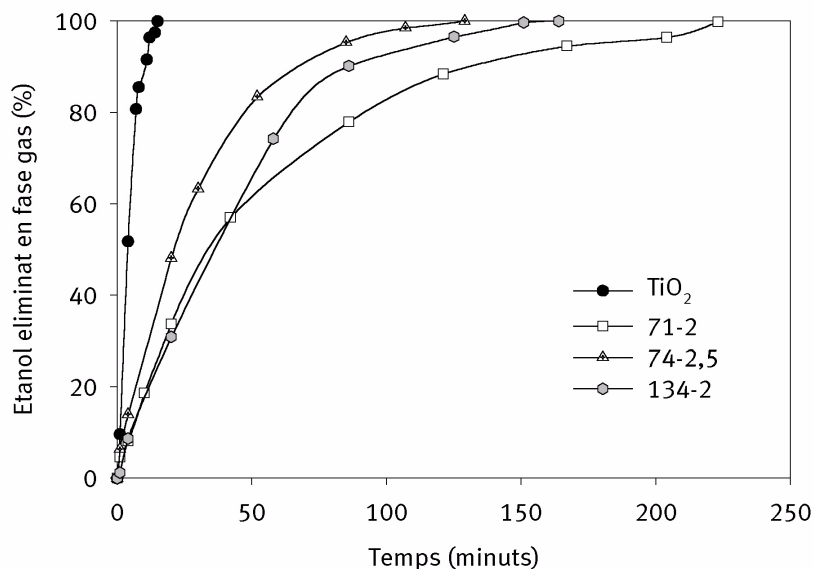


Figura 3.41: Percentatge d'etanol eliminat en fase gas per a diferents catalitzadors. Condicions experimentals: sistema en recirculació; Q_R : 250 ml/min; massa de catalitzador 5 mg; irradiació amb fluorescents de llum negra i temperatura de 22^oC.

El gràfic 3.41 ens permet remarcar que el 100 % d'etanol eliminat en fase gas s'assoleix molt més ràpidament quan es treballa amb pel·lícules fines de catalitzador dipositat sobre anells de vidre que si es treballa amb pols (veure apartats anteriors). A més a més, cal tenir en compte que la concentració inicial d'etanol en fase gas per aquests experiments, just abans d'iniciar la fotocatalisi, és de l'ordre de 1200 mg/m³ i de l'ordre de 700 mg/m³ pels experiments realitzats en els anteriors apartats (3.2 i 3.3).

La figura 3.41 ens permet comparar l'activitat fotocatalítica d'aquests materials. Quedar clar que el TiO_2 sense dopar és molt més actiu que les pel·lícules dopades amb Fe^{3+} . Respecte als tres materials dopats, un cop més, es fa evident que l'activitat en la degradació fotocatalítica de l'etanol depèn del pH i de la concentració de Fe^{3+} amb què s'han preparat els catalitzadors. Per tant, el mètode de preparació i la composició són paràmetres importants.

La taula 3.21 és un sumari de les constants de velocitat i d'adsorció obtingudes d'ajustar els resultats experimentals al model de LH:

Taula 3.21: Constants de velocitat de reacció (k_1) i constants d'adsorció (K_{ads}) de l'etanol obtingudes quan el contingut de HR és del 0,5%, per les pel·lícules fines de TiO_2 i de TiO_2 dopat amb Fe^{3+} a diferent pH i concentració.

Catalitzador	Model LH: k_1 ($\text{mg}/\text{m}^3\text{min}$)	K_{ads} (mg/m^3) ⁻¹	R^2
TiO_2	205 ($\pm 45,1$)	8,9 E-4	0,994
71-2	21 ($\pm 3,68$)	5,9 E-4	0,990
74-2,5	28 ($\pm 4,67$)	2,6 E-3	0,998
134-2	21 ($\pm 4,90$)	8,9 E-4	0,993

Els valors exposats en aquesta taula ens permeten quantificar que la reacció fotocatalítica de l'etanol amb el TiO_2 sense dopar és un procés entre 7 i 9 vegades més ràpid que les reaccions que es produeixen amb les pel·lícules dopades.

Amb les isoterms d'adsorció en obscuritat es va demostrar que el catalitzador sense dopar adsorbeix moltes més molècules d'etanol per a formar una monocapa que els altres tres materials dopats amb Fe^{3+} . Per altra part, si comparem les constants d'adsorció quan el catalitzador està il·luminat (K_{ads}), exposades en la taula anterior, el material dopat 74-2,5 és amb el que s'obté una K_{ads} més elevada i en canvi el procés d'oxidació d'etanol és 7 vegades més lent que el determinat amb el TiO_2 sense dopar. Això evidencia que l'adsorció de substàncies sobre la superfície del catalitzador en obscuritat és un requisit per assolir una velocitat d'oxidació elevada tan bon punt s'inicia la fotocatalisi, donat que amb el procés previ d'adsorció el que aconseguim és preconcentrar les substàncies en la superfície del catalitzador que és on s'ha de dur a terme la reacció.

Respecte als tres materials dopats amb Fe^{3+} , els resultats de la taula anterior confirmen que els paràmetres utilitzats per a preparar-los són un factor clau per a la seva reactivitat. Així veiem que l'increment de pH permet obtenir un material més actiu pel que fa a l'oxidació fotocatalítica de l'etanol. Però també l'increment de la concentració d'ions de Fe^{3+} adsorbits sobre la pel·lícula de TiO_2 afecta la velocitat de la reacció, segons la taula 3.21 i la figura 3.41. De les dues mostres preparades a pH 2,0 la que té una concentració d'ions de Fe^{3+} més elevada és amb la que també s'obté una k_1 major.

Pel que fa a l'oxidació de l'acetaldehid, a la figura 3.42 es pot apreciar el percentatge d'acetaldehid eliminat en fase gas per a cada un d'aquests materials per a un temps determinat. Pel TiO_2 aquest temps és d'una hora i per a la resta de materials és de 12 hores.

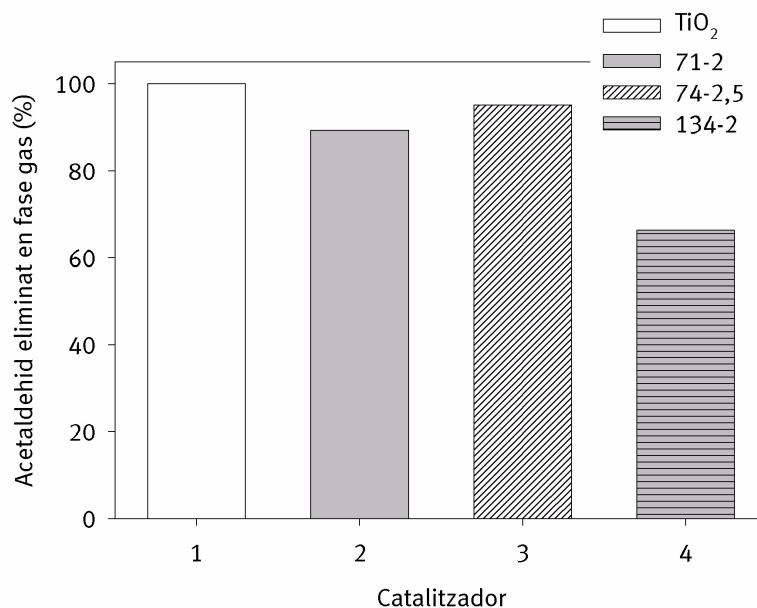


Figura 3.42: Percentatge d'acetaldehid eliminat en fase gas als 15 minuts (pel TiO_2) i 12 hores després d'haver iniciat la seva degradació fotocatalítica per les mostres dopades amb ions de Fe^{3+} . Condicions experimentals: sistema en recirculació; massa de catalitzador: 5 mg; Q_R : 250 ml/min; irradiació amb fluorescents de llum negra; temperatura de 22 °C i HR: 0,5 %.

Avaluant el percentatge d'acetaldehid eliminat en fase gas, en un període de temps determinat, (figura 3.42), queda constatat que el TiO_2 és fotocatalíticament més actiu que els altres tres materials dopats. Per altra part, comparant únicament els tres catalitzadors dopats amb Fe^{3+} , s'observa que el més actiu a l'hora d'oxidar l'acetaldehid és el que s'ha preparat a pH 2,5 (74-2,5).

En la següent taula es mostren els resultats de les constants de velocitat i d'adsorció en il·luminació de l'acetaldehid obtingudes un cop l'etanol ha desaparegut de la fase gas, que és quan es comença a detectar la desaparició de l'acetaldehid.

Taula 3.22: Constants de velocitat de reacció (k_2) i constants d'adsorció (K_{2ads}) de l'acetaldehid obtingudes a partir de l'oxidació de l'etanol, per a les pel·lícules fines de TiO_2 i TiO_2 dopat amb Fe^{3+} quan la HR és de 0,5%.

Catalitzador	Model LH: k_2 ($\text{mg}/\text{m}^3\text{min}$)	K_{2ads} (mg/m^3) ⁻¹	R^2
TiO_2	15 ($\pm 1,9$)	9,7 E-3	0,995
71-2	8,2 E-1 ($\pm 6,4$ E-2)	1,8 E-2	0,992
74-2,5	1,7 ($\pm 1,1$ E-1)	6,9 E-3	0,996
134-2	7,3 E-1 ($\pm 6,6$ E-2)	2,6 E-2	0,994

Després d'avaluar quantitativament l'oxidació fotocatalítica de l'acetaldehid mitjançant el model cinètic de LH, taula 3.22, s'ha vist que l'increment del contingut d'ions de Fe^{3+} sobre la superfície del TiO_2 produeix un efecte desfavorable, ja que és el material amb més ions de Fe^{3+} (134-2) amb el que s'obté una k_2 menor. En canvi, l'oxidació fotocatalítica de l'etanol es veu afavorida per l'increment del pH en què és preparat el catalitzador. Cal recordar que a pH 2,5 l'espècie de ferro predominant a la superfície del TiO_2 és el $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$.

Encara que l'oxidació de l'acetaldehid és molt més lenta que la del seu precursor, les diferències entre les constants de velocitat d'un material respecte els altres són majors per l'acetaldehid que pel seu precursor. En la taula anterior es pot comprovar que la velocitat amb què s'oxida l'acetaldehid quan el catalitzador és el TiO_2 sense dopar és entre 9 i 20 vegades més ràpida que la

velocitat obtinguda amb els altres tres materials que estan dopats.

Finalment, i per acabar d'avaluar l'activitat fotocatalítica de cada un d'aquests materials sota les mateixes condicions d'experimentació, s'ha determinat la taxa de mineralització de cada un d'ells. Aquesta taxa, com ja s'ha dit anteriorment, es calcula a partir de la concentració total d'etanol injectat en el sistema en obscuritat (inclou tant la quantitat adsorbida com la que està en fase gas). El grau de mineralització determinat per a cada material correspon a temps d'experimentació diferents. Pel cas del TiO_2 , donat que el procés té lloc molt ràpidament, la taxa de mineralització s'ha calculat 1 hora després d'haver iniciat la fotocatalisi. Pel que fa a les resta de materials dopats amb Fe^{3+} , aquesta taxa ha estat calculada 15 hores i mitja després d'iniciar-se la fotocatalisi.

En el següent gràfic es poden veure els resultats d'aquests càlculs, un cop finalitzat cada un d'aquests experiments:

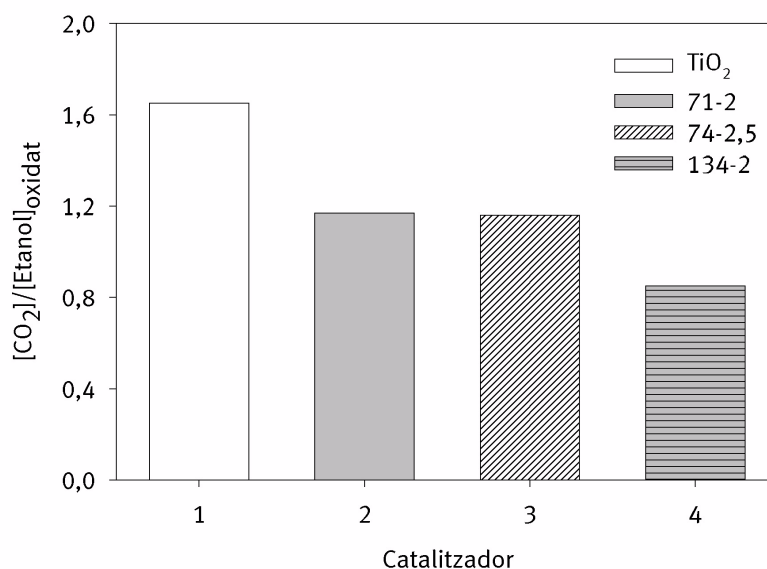


Figura 3.43: Comparació del grau de mineralització de l'etanol segons el tipus de catalitzador: TiO_2 i $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$. Condicions experimentals: sistema en recirculació; Q_R : 250 ml/min; massa de catalitzador 5 mg; irradiació amb fluorescents de llum negra; temperatura de 22 °C i HR: 0,5%.

La figura 3.43 permet veure que malgrat la rapidesa amb què es degraden l'etanol i l'acetaldehid quan es treballa amb el catalitzador dipositat sobre anells de vidre, constituïnt una pel·lícula fina, el balanç de massa en cap cas queda tancat. Per a poder afirmar que té lloc la mineralització de tot l'etanol injectat en el sistema, caldria que la taxa de mineralització assolís el valor de 2. Per tant, en tots els casos és molt possible que encara quedi algun intermedi de reacció de l'etanol (acetaldehid, àcid acètic, formaldehid, ...) per a degradar.

Tot i demostrar, mitjançant les constants de velocitat de reacció, que dels tres materials dopats amb ions de Fe^{3+} , el que conté menor concentració d'aquest ió i menor pH és el menys actiu respecte l'etanol (71-2), en el gràfic anterior s'adverteix que, quan es compara amb els altres dos catalitzadors dopats, aquest és el material que té una taxa de mineralització més elevada. És a dir, és el material amb el que es produeix més degradació fotocatalítica de l'etanol després de 15 hores i mitja d'experimentació.

La manca de correlació, entre les constants de velocitat d'oxidació i la taxa de fotomineralització, pot justificar-se en què l'etanol no troba les condicions més òptimes per a oxidar-se amb aquest material (71-2), però els seus intermedis sí que s'oxiden més ràpidament. De fet, en la taula 3.22 s'ha demostrat que l'acetaldehid s'oxida més ràpidament en aquest material que quan el catalitzador conté una concentració d'ions de Fe^{3+} més elevada.

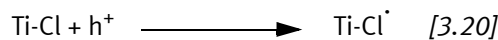
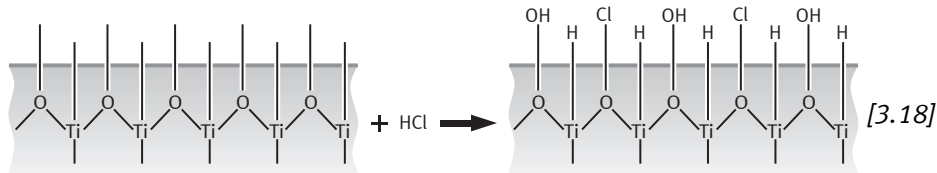
3.4.2 Pretractaments del TiO₂ (DP 25)

En l'apartat anterior (3.4.1) s'ha demostrat que una manera de millorar considerablement el rendiment de la reacció fotocatalítica és treballant amb fines pel·lícules de catalitzador (materials nanoestructurats). Aquestes, dipositades sobre anells de vidre, ens permeten obtenir un millor rendiment quàntic perquè s'aprofita més la irradiació incident i a més a més, s'obté major superfície específica (S_{esp}) de catalitzador.

Una altra manera d'intentar millorar el rendiment de la fotocatalisi és mitjançant el pretractament del catalitzador. Segons el pretractament realitzat, el rendiment de la reacció pot veure's afectat (negativa o positivament) degut als canvis produïts en la superfície del material.

Alguns autors ^(64,67,97,98) han estudiat la influència que té pretractar el catalitzador a diferents temperatures de calcinació. Altres han observat que preil·luminant el catalitzador s'aconsegueix millorar la seva activitat fotocatalítica ^(61,99).

Altres pretractaments s'han basat en la precloració del catalitzador. En el cas concret del TiO₂, diversos autors ^(100,105-107) han descobert que els radicals de clor (Cl[·]) presents sobre la superfície d'un catalitzador, poden esdevenir les principals espècies actives de la reacció, i a més, poden ser les principals iniciadores de l'oxidació de compostos adsorbits en la superfície del catalitzador. La majoria d'estudis fets amb HCl ^(63,100,105-107) argumenten que aquest pretractament incrementa la velocitat d'oxidació fotocatalítica dels compostos orgànics, degut a la capacitat que té el clor, adsorbit sobre la superfície del TiO₂, d'atrapar els forats fotogenerats i inhibir la recombinació dels portadors de càrrega. Les següents reaccions mostren el paper del HCl ^(63,100):



Alguns autors també han demostrat que una altra manera de millorar l'efectivitat dels processos fotocatalítics és incrementant el grau d'acidesa de la superfície del catalitzador, mitjançant l'àcid sulfúric, H_2SO_4 , que és el que ha estat el més utilitzat de cara a la preacidificació de catalitzadors ⁽¹⁰¹⁻¹⁰⁴⁾.

En aquest apartat i atenent a la tipologia de mètodes de tractament existents, es descriuen els resultats obtinguts en realitzar diversos pretractaments sobre la superfície del TiO_2 (DP25) en pols. El muntatge experimental utilitzat està esquematitzat en la figura 2.6. S'ha volgut estudiar l'efecte d'hidratar i d'acidificar el TiO_2 (DP25) prèviament al seu ús com a fotocatalitzador utilitzant àcids com ara: H_3PO_4 , HBr , HClO_4 , HNO_3 i H_2SO_4 .

El procediment seguit per a prehidratar o preacidificar el TiO_2 (DP25) és el següent: es mesclen en un gresol 3 ml d'aigua MilliQ o de diverses solucions àcides amb què es vol fer aquest estudi, amb 1 g de TiO_2 (DP25). Un cop feta aquesta mescla, s'introdueix el gresol en un dessecador on s'hi ha de realitzar el buit durant una hora. Posteriorment, es deixa la mostra entre 3 i 5 dies en el dessecador fins que assoleixi un pes similar a l'introduït en el gresol abans d'iniciar el pretractament (1 g).

i) Isotermes d'adsorció en obscuritat de l'etanol sobre la superfície del TiO_2 (DP25) pretractat i sense pretractar

En la figura 3.44, estan representades les isotermes d'adsorció en obscuritat de l'etanol sobre la superfície del TiO_2 (DP 25) pretractat amb diversos àcids i també pretractat amb aigua.

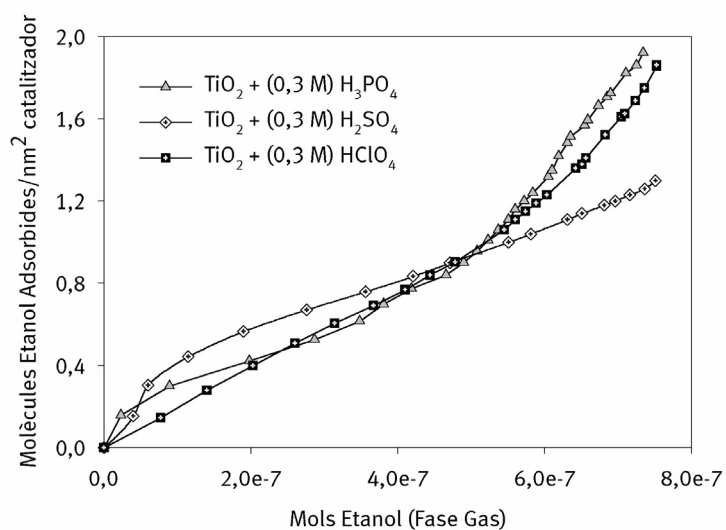
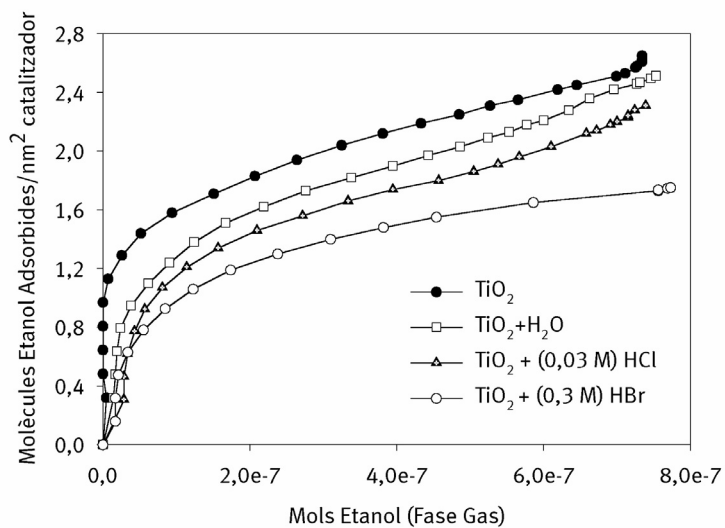


Figura 3.44: *Isotermes d'adsorció en obscuritat de l'etanol. Condicions experimentals: 0,05 g de TiO₂ (DP 25); temperatura 17⁰C; sistema en continu; cabal que circula pel reactor 60 ml/min i humitat relativa en el sistema del 7%.*

La figura 3.44 ens mostra que el TiO_2 (DP 25) sense pretractar adsorbeix més etanol que la resta de catalitzadors pretractats.

Pel que fa als tipus d'isotermes obtingudes, la corresponent al $\text{TiO}_2 + (0,3 \text{ M}) \text{HClO}_4$ és la única que pot associar-se a la isoterma de tipus III, la qual ens indica que les forces perquè s'adsorbeixi l'etanol són dèbils. La isoterma de la mostra $\text{TiO}_2 + (0,3 \text{ M}) \text{HBr}$ és la única que segueix el comportament de la isoterma de Langmuir. Les altres són de tipus II, i segons s'observa als gràfics de la figura 3.44, a mesura que augmenta el nombre de mols d'etanol en fase gas, les isotermes comencen a corbar-se indicant que té lloc la condensació d'etanol en els capil·lars i porus del catalitzador.

En la taula següent s'indiquen els resultats obtinguts d'ajustar les isotermes de la figura 3.44 al model de BET.

Taula 3.23: Paràmetres de les isotermes d'adsorció en obscuritat de l'etanol pel TiO_2 (DP 25) pretractat amb aigua i àcids. Model aplicat: equació de BET.

Catalitzador	μ (molècules _{ads} /nm ²)	Θ	r^2	% Etanol adsorbit
TiO_2 (DP 25)	2,1	1,2	0,995	56,4
TiO_2 (DP 25) + H_2O	1,9	1,3	0,992	56,4
TiO_2 (DP 25) + (0,03 M) HCl	1,8	1,3	0,991	50,5
TiO_2 (DP 25) + (0,3 M) H_2SO_4	0,6	1,9	0,991	29,3
TiO_2 (DP 25) + (0,3 M) HBr	1,6	1,0	0,991	38,6
TiO_2 (DP 25) + (0,3 M) H_3PO_4	0,5	3,5	0,953	35,6
TiO_2 (DP 25) + (0,3 M) HClO_4	1,7	1,1	0,998	33,6

Després de quantificar l'adsorció d'etanol sobre la superfície de cada mostra, mitjançant el model de BET, en la taula 3.23 s'observa que la quantitat màxima de molècules d'etanol, adsorbides per unitat de superfície, varia força segons el pretractament realitzat en el TiO_2 (DP25). És especialment significatiu observar que el TiO_2 (DP25) sense cap pretractament, adsorbeix al voltant de 4 vegades més que les mostres pretractades amb H_3PO_4 (0,3 M) i H_2SO_4 (0,3 M). Aquestes diferències en l'adsorció d'etanol, possiblement sigui degut a què la presència d'àcids en la superfície del TiO_2 (DP25) provoca un bloqueig dels llocs actius superficials on es podria adsorbir l'etanol. És a dir, els àcids, igual que l'aigua poden reduir el nombre de llocs on l'etanol podria adsorbir-se.

ii) Activitat fotocatalítica del TiO_2 (DP 25) pretractat i sense pretractar

S'ha acabat de veure que en les isoterms d'adsorció d'etanol en obscuritat, el nombre de molècules d'etanol adsorbides per unitat de superfície (nm^2) és molt superior pel TiO_2 (DP25) sense pretractar que en les mostres de TiO_2 (DP25) pretractades amb H_3PO_4 (0,3 M) i H_2SO_4 (0,3 M). Donat que en fase gas és molt important que els compostos que es volen oxidat fotocatalíticament, estiguin prèviament adsorbits en el catalitzador, hauríem d'esperar que la velocitat d'oxidació de l'etanol (k_1) sigui considerablement més ràpida en el TiO_2 (DP25) sense pretractar que en la resta de casos que estem estudiant.

La figura 3.45 permet veure quin és el comportament fotocatalític de cada una de les mostres, objecte d'estudi, pel que fa a l'oxidació fotocatalítica de l'etanol.

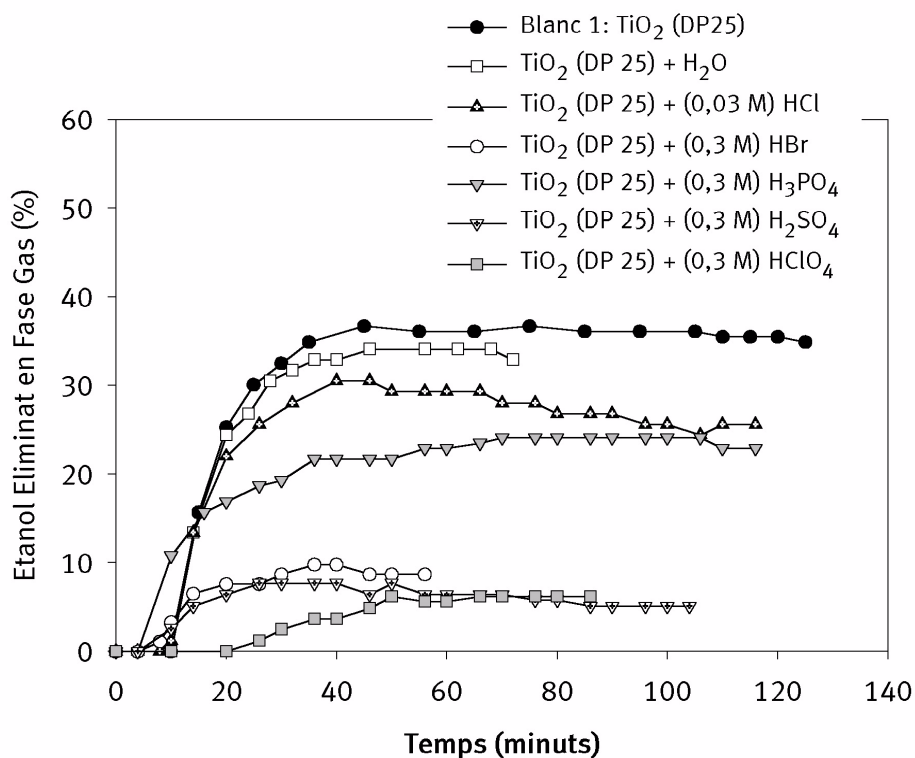


Figura 3.45: Evolució temporal del percentatge d'etanol eliminat en fase gas. Condicions experimentals: 0,05 g de TiO_2 (DP 25); temperatura 17°C ; sistema en continu; cabal que circula pel reactor 60 ml/min; irradiació amb làmpada de llum negra i contingut HR: 7%, $[\text{Etanol}]_0$ en fase gas: 300 mg/m^3 .

Cal recordar, que en aquest apartat (3.4.2), els experiments que es realitzen es caracteritzen pel fet que el sistema sempre treballa amb flux continu. És a dir, en el transcurs d'un experiment, i independentment de la seva durada, contínuament circula un flux gasós que sempre conté la mateixa concentració d'etanol en fase gas (300 mg/m^3), abans d'entrar en el reactor. És per aquest motiu, que en la figura 3.45 no s'observa en cap experiment que el percentatge d'etanol eliminat en fase gas sigui del 100%. No obstant, aquest mètode ens permet avaluar si el catalitzador es desactiva en el transcurs d'un experiment.

Lewandowski et al.⁽⁶²⁾, utilitzant el mateix mètode operatiu (veure figura 2.6) però estudiant la fotocàlisi del toluè, van observar que alguns pretractaments en què el TiO_2 (DP25) es sotmès, és possible millorar el rendiment de la reacció.

En el nostre cas, i observant la figura 3.45, podem advertir que en l'oxidació de l'etanol s'obté un millor rendiment fotocatalític amb la mostra de TiO_2 (DP25) sense pretractar, que amb qualsevol dels pretractaments realitzats.

També s'observa en la figura 3.45 que durant els primers 10 minuts d'iniciar-se la fotocatalisi, no es detecta la desaparició d'etanol en fase gas. De fet, durant aquest període de temps, en els cromatogrames es detecta un augment de la concentració d'etanol en fase gas, respecte la concentració determinada al finalitzar la isoterma d'adsorció en obscuritat. Aquest increment de concentració indica que s'està produint una fotodesorció de l'etanol adsorbit prèviament, sota condicions d'obscuritat, cap al medi gasós.

En els resultats de la taula 3.23, corresponents a les isoterms d'adsorció en obscuritat de l'etanol, s'aprecia que la quantitat de molècules d'etanol que es necessiten, per assolir la formació d'una monocapa, és major en el TiO_2 (DP25) sense pretractar que en els altres casos. Per altra part, és també aquesta mostra la que té més activitat fotocatalítica, segons la figura 3.45. Per tant, es veu una clara necessitat de que el compost que es vol degradar estigui preconcentrat en la superfície del catalitzador abans d'iniciar la fotocatalisi.

D'altra banda, a la figura 3.45 s'aprecia, en tots els casos, que tan bon punt s'inicia l'eliminació d'etanol en fase gas, el percentatge d'eliminació augmenta amb el temps fins assolir un valor màxim, a partir del qual, s'estableix una estat estacionari.

El diferent rendiment fotocatalític dels experiments de la figura 3.45 ens indica que el tipus d'anió amb què es realitza la preacidificació del TiO_2 (DP25) pot influir considerablement en el comportament fotocatalític de cada mostra estudiada. Un estudi elaborat per Kozlov et al.⁽¹⁰¹⁾ van determinar que l'activitat d'un catalitzador augmentava amb el grau d'acidesa de la seva superfície. Tenint en compte que tots els pretractaments duts a terme s'han realitzats amb àcids forts, excepte el pretractament amb H_3PO_4 , en el nostre cas no podem dir que l'activitat del TiO_2 (DP25) preacidificat augmenta amb el grau d'acidesa, com observen Kozlov et al.⁽¹⁰¹⁾.

Per altra part, pot advertir-se a la figura 3.45 que el pretractament amb HCl és amb

el que s'obté un millor rendiment fotocatalític, d'entre totes les preacidificacions estudiades en aquest apartat. Cal remarcar, que la concentració emprada d'àcid clorhídric és 10 vegades inferior a la dels altres àcids amb que s'ha pretractat el TiO_2 (DP25). Els estudis previs realitzats per Lewandowski et al.⁽⁶²⁾ indiquen que la concentració de HCl amb què s'acidifica el TiO_2 (DP25), afecta al rendiment del catalitzador. Concretament, aquests autors van observar, per diversos compostos orgànics, que el màxim rendiment s'obté quan el TiO_2 (DP25) és pretractat amb una concentració de HCl, 0,03 M.

Comparant qualitativament les isoterms d'adsorció de l'etanol (figura 3.44) amb l'activitat fotocatalítica per cada tractament (figura 3.45), s'observa una correspondència entre la capacitat d'adsorció i el percentatge d'etanol eliminat. La mostra pretractada amb HBr és l'única en què no es compleix aquesta relació. Així, avaluant aquestes dues figures s'adverteix que el TiO_2 (DP 25) sense pretractar és el catalitzador que adsorbeix més quantitat d'etanol en obscuritat, i és també el que elimina un major percentatge d'etanol en fase gas després dels primers 20 minuts d'iniciar la fotocatalisi. Per altra part, del tractament realitzat amb HClO_4 la isoterma obtinguda a la figura 3.44 indica que les forces que permeten l'adsorció d'etanol sobre la superfície del catalitzador són molt dèbils i consegüentment, és una de les mostres estudiades que adsorbeix menys quantitat d'etanol en obscuritat. A l'estudiar l'activitat fotocatalítica d'aquesta mostra s'aprecia, en la figura 3.45, que és una de les mostres amb menor fotoactivitat per a eliminar l'etanol. Això en permet ratificar la importància, en fase gas, de l'adsorció prèvia dels compostos sobre la superfície del catalitzador abans d'iniciar un experiment de fotocatalisi.

Durant els primers minuts d'iniciar la fotocatalisi el fenomen de la fotodesorció de l'etanol ha estat molt significatiu, per aquest motiu, la figura 3.46 ens indica el percentatge d'etanol fotodesorbit en cada cas.

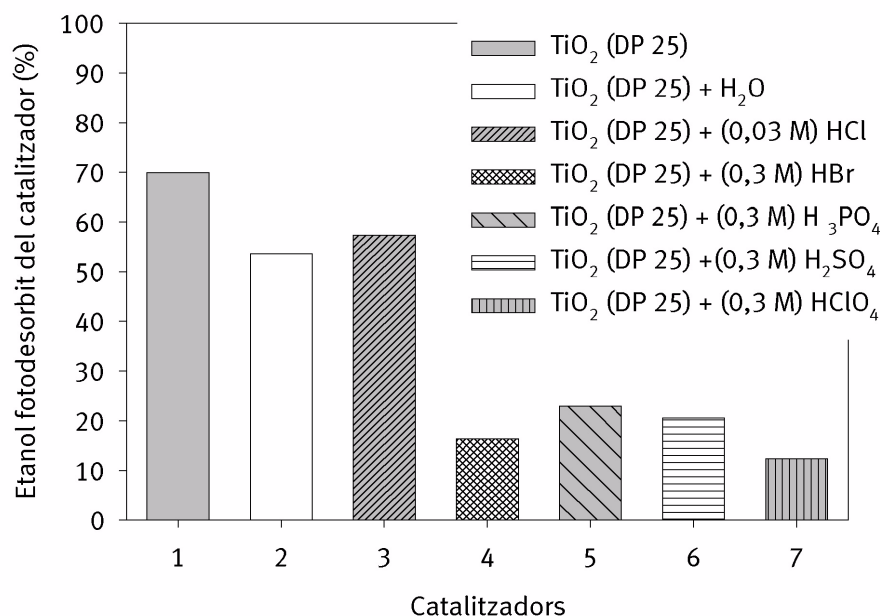


Figura 3.46: Percentatge d'etanol fotodesorbit en fase gas de cada un dels catalitzadors pretractats o sense pretractar, durant els primers 5 minuts d'iniciar la fotocàlisi. Condicions experimentals: 0,05 g de TiO_2 (DP 25); $T: 17^\circ\text{C}$; sistema en continu; cabal que circula pel reactor 60 ml/min; irradiació amb làmpada de llum negra; HR: 7%; $[\text{Etanol}]_0$ en fase gas: 300 mg/m^3 .

De la mateixa manera que el tipus de pretractament realitzat al catalitzador afecta significativament la isoterma d'adsorció en obscuritat de l'etanol, la figura 3.46 demostra que en il·luminar el catalitzador, el percentatge d'etanol fotodesorbit depèn també del tipus de pretractament realitzat sobre la superfície del TiO_2 (DP25).

Aquesta figura indica que no tot l'etanol que s'adsorbeix en obscuritat és fotodesorbit en irradiar cada una de les mostres. Tot i demostrar en la figura 3.45 que el catalitzador més actiu per a oxidar etanol, és el TiO_2 (DP25) sense pretractar, en la figura 3.46 es demostra que aquest mateix catalitzador és el que presenta més capacitat per a fotodesorbit l'etanol. Per altra part, la mostra de TiO_2 (DP25) pretractada amb HClO_4 (0,3 M) és amb la que l'etanol s'adsorbeix més dèbilment sobre la seva superfície, així doncs, seria lògic esperar que aquesta mostra fos la que tingués un major percentatge d'etanol fotodesorbit. Sorprenentment no és així.

En la figura 3.46 s'observa que les mostres de TiO_2 (DP25) preacidificades són les que fotodesorbeixen menys quantitat d'etanol. Per tant, caldria esperar que fossin les mostres més fotoactives perquè en il·luminar-les, bona part de l'etanol ja està adsorbit sobre la seva superfície. No obstant, la figura 3.45 indica que les mostres més actives són el TiO_2 (DP25) sense pretractar i el TiO_2 (DP25) pretractat amb H_2O . Curiosament, aquestes dues mostres són les que fotodesorbeixen més etanol durant els primers minuts d'iniciar la fotocatalisi. Aquests resultats, porten a pensar que preacidificar el TiO_2 (DP 25), pel cas de l'etanol, redueix el nombre de llocs actius del catalitzador. Per això, les isoterms corresponents a les mostres preacidificades demostren menor adsorció que la mostra sense pretractar. Per altra part, la poca fotodesorció d'etanol detectada en les mostres preacidificades, indueix a pensar que està fortament adsorbit sobre el catalitzador. Per tant, tot això indica la possibilitat de què els àcids amb què es pretracta el TiO_2 (DP25) interfereixen negativament en la reacció de fotocatalisi d'etanol.

A la taula 3.24 es mostren les constants de velocitat i d'adsorció de l'etanol obtingudes d'aplicar el model de LH per a cada un dels experiments.

Taula 3.24: Sumari de les constants d'adsorció i velocitat d'oxidació de l'etanol (k_1) obtingudes a partir del model de LH per les diferents mostres de catalitzador pretractades.

Catalitzador	k_1 ($\text{mg}/\text{m}^3 \text{ min}$)	K_{ads} (mg/m^3) ⁻¹	$t_{\text{reacció}}$ (minuts)	Canvi color
TiO_2 (DP 25)	5,4 E-1 ($\pm 7,8$ E-2)	3,4 E-3	125	No
TiO_2 (DP 25) + H_2O	4,1 E-1 ($\pm 4,7$ E-2)	3,5 E-3	74	No
TiO_2 (DP 25) + (0,03 M) HCl	2,9 E-1 ($\pm 4,1$ E-2)	3,5 E-3	116	No
TiO_2 (DP 25) + (0,3 M) H_2SO_4	1,2 E-2 ($\pm 1,9$ E-3)	3,4 E-3	104	Sí
TiO_2 (DP 25) + (0,3 M) HBr	3,5 E-2 ($\pm 4,4$ E-3)	3,3 E-3	58	No
TiO_2 (DP 25) + (0,3 M) H_3PO_4	1,6 E-1 ($\pm 1,4$ E-2)	3,4 E-3	116	No
TiO_2 (DP 25) + (0,3 M) HClO_4	3,8 E-3 ($\pm 3,0$ E-4)	3,4 E-3	88	No

La taula 3.24 ens revela que sota il·luminació, la capacitat dels catalitzadors per adsorbir l'etanol és aproximadament la mateixa independentment del pretractament en què s'ha sotmès cada mostra. En canvi, els processos d'adsorció en obscuritat, tal com s'observa en la taula 3.23, es troben molt influenciats pel tipus de pretractament realitzat als catalitzadors.

Pel que fa al grau d'activitat fotocatalítica, els resultats de la taula 3.24 ens confirmen que el millor rendiment fotocatalític, a l'hora d'oxidar l'etanol, s'obté quan el catalitzador no està pretractat. D'entre tots els pretractaments realitzats, la prehidratació del TiO_2 (DP 25) és el que afavoreix més l'oxidació fotocatalítica de l'etanol. Respecte a la resta de pretractaments, la precloració del catalitzador amb HCl (0,03 M) és amb el que s'obté un millor rendiment de la reacció si es compara amb els altres pretractaments realitzats amb àcids.

Un tret diferencial de la taula 3.24, és que en acabar els experiments de fotocatalisi de l'etanol no s'observa canvi de color dels catalitzadors, excepte pel que està pretractat amb H_2SO_4 . El fet de no observar canvi de color del catalitzador està d'acord amb els resultats de la figura 3.45, on es pot veure que les diferents mostres estudiades no perden activitat fotocatalítica en el transcurs del temps.

3.4.3 Efecte de la temperatura

Tots els estudis realitzats fins ara en aquesta tesi, demostren que l'oxidació fotocatalítica de l'etanol és factible a temperatura ambient. En el marc dels possibles tractaments per a millorar la fotocatalisi en fase gas, hem volgut dedicar aquest apartat (3.4.3) a estudiar l'efecte de la temperatura durant l'oxidació fotocatalítica de l'etanol.

La temperatura és un paràmetre que afecta considerablement la cinètica de qualsevol reacció química. No obstant, diversos estudis de fotocatalisi en fase gas, demostren que l'efecte de la temperatura en la constant de velocitat depèn força del compost orgànic que es vol oxidar ^(11, 52, 54, 112-118).

A banda de l'efecte de la temperatura sobre la velocitat de reacció fotocatalítica, cal tenir en compte que aquest paràmetre pot afectar al procés de termocatàlisi de compostos, sota condicions d'obscuritat, i també pot afectar els equilibris d'adsorció i desorció.

En aquest apartat s'ha fet un estudi per a determinar com afecta la temperatura en l'eliminació de l'etanol. Per tal d'analitzar l'efecte d'aquest paràmetre, s'han dut a terme assajos a la temperatura de 80 °C. Aquesta és la temperatura màxima que es pot assolir en les condicions experimentals d'aquest apartat. En aquests experiments, s'han utilitzat com a fotocatalitzadors el TiO₂ (DP25) i el TiO₂/Fe₂O₃ (10:1).

L'interés per a estudiar la fotocatalisi de l'etanol a temperatures elevades, amb el sistema híbrid, és perquè alguns autors ^(119, 120) han observat que els òxids metàl·lics de transició poden assolir una elevada estabilitat tèrmica i una major resistència a l'enverinament de la seva superfície. Per a realitzar tots aquests estudis s'ha utilitzat el muntatge experimental esquematitzat en la figura 2.5.

i) Isotermes d'adsorció en obscuritat

Prèviament a qualsevol estudi fotocatalític, s'ha caracteritzat l'adsorció en obscuritat de l'etanol sobre la superfície del catalitzador a 80°C, i s'ha comparat

amb les isoterms obtingudes a la temperatura de 22 °C. En la figura 3.47 es pot observar la representació de les isoterms d'adsorció en obscuritat de l'etanol, obtingudes pel TiO_2 (DP25) i el $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1).

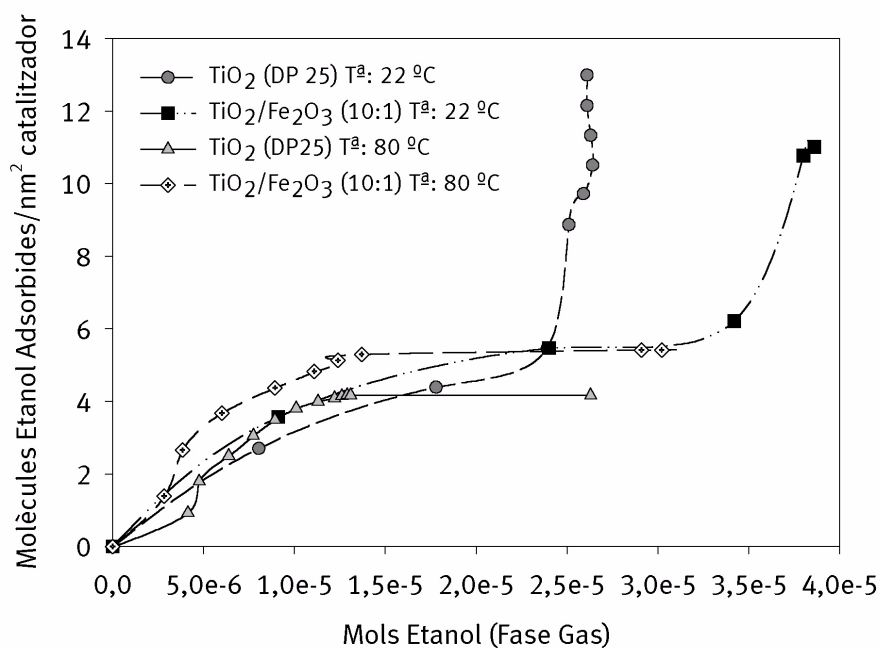


Figura 3.47: *Isoterms d'adsorció en obscuritat de l'etanol a temperatura de 22 °C i 80 °C. Condicions experimentals: 0,1 g de catalitzador (TiO_2 (DP25) i $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1)); 60% HR; sistema en continu; cabal que circula pel reactor 50 ml/min.*

Comparant les dues isoterms d'adsorció dels dos catalitzadors, obtingudes a 22 °C i 80 °C (figura 3.47), podríem dir que per assolir la primera monocapa els catalitzadors necessiten adsorbir menor nombre de molècules d'etanol quan es troben sotmesos a menor temperatura (22 °C).

D'altra banda, s'observa que a 22 °C, un cop generada la primera monocapa, l'adsorció d'etanol augmenta de manera exponencial, cosa que no s'observa a 80 °C. De fet, la forma de les dues isoterms obtingudes a 22 °C corresponen a les de tipus II ⁽²⁸⁾, en les quals, un cop generada la primera monocapa s'observa la condensació d'etanol en els porus i capil·lars dels catalitzadors. Mentre que a 80 °C, estem a prop de la temperatura de vaporització de l'etanol i la seva condensació no té lloc.

Per altra part, el fet d'afegir òxid de ferro (III) en el TiO₂ (DP25), provoca una major adsorció de molècules d'etanol sobre la superfície del catalitzador. Aquest fenomen s'observa tant en la isoterma obtinguda a temperatura ambient com la de 80 °C. Per tant, independentment de la temperatura en què es realitza la isoterma d'adsorció de l'etanol, el paper de l'òxid de ferro (III) en el sistema híbrid és principalment d'adsorbent.

La taula 3.25 mostra els resultats d'ajustar les dades experimentals, de les isoterms d'adsorció de la figura 3.47, al model de BET.

Taula 3.25: Paràmetres de les isoterms d'adsorció en obscuritat de l'etanol pel TiO₂ (DP 25) i TiO₂/Fe₂O₃ (10:1) a les temperatures de 22 °C i 80 °C. Model aplicat: equació de BET.

Catalitzador	μ (molècules _{ads} /nm ²)	Θ	r^2
TiO ₂ (DP 25) T ^a : 22 °C	5,2	2,8	0,993
TiO ₂ (DP 25) T ^a : 80 °C	4,2	1,0	0,996
TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ (10:1) T ^a : 22 °C	5,6	2,0	0,973
TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ (10:1) T ^a : 80 °C	5,6	1,0	0,997

Segons la taula 3.25 s'adverteix que només té lloc la formació de dues monocapes en els casos en què les isoterms d'adsorció s'han realitzat a temperatura ambient (22 °C). Així doncs, un cop saturada la primera monocapa d'etanol, aquest continua adsorbint-se, per fenòmens de condensació, donant lloc a noves capes d'adsorció. D'altra banda les dades de la taula 3.25 mostren que el sistema híbrid, a 80 °C, requereix un major nombre de molècules d'etanol adsorbides sobre la seva superfície a fi d'assolir la formació d'una monocapa. No obstant, també cal assenyalar que per aquesta mostra ($\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1)), el nombre de molècules adsorbides per unitat d'àrea varia poc amb la temperatura.

ii) Activitat fotocatalítica

En estudiar l'adsorció de l'etanol, sota condicions d'obscuritat i a diferents temperatures, s'ha vist en la figura 3.47 que el fet de sotmetre el catalitzador a la temperatura de 80 °C, la forma de la isoterma canvia significativament respecte la isoterma obtinguda a temperatura ambient pel mateix catalitzador. Tot seguit, s'estudiarà com afecta la temperatura en l'oxidació fotocatalítica de l'etanol.

La figura 3.48 mostra el percentage d'eliminació de l'etanol al llarg del temps d'irradiació, usant TiO_2 (DP25) i $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) com a fotocatalitzadors, a les dues temperatures: 22 °C i 80 °C. Mitjançant aquesta figura podrem fer una valoració qualitativa del comportament dels dos catalitzadors a les diferents temperatures estudiades.

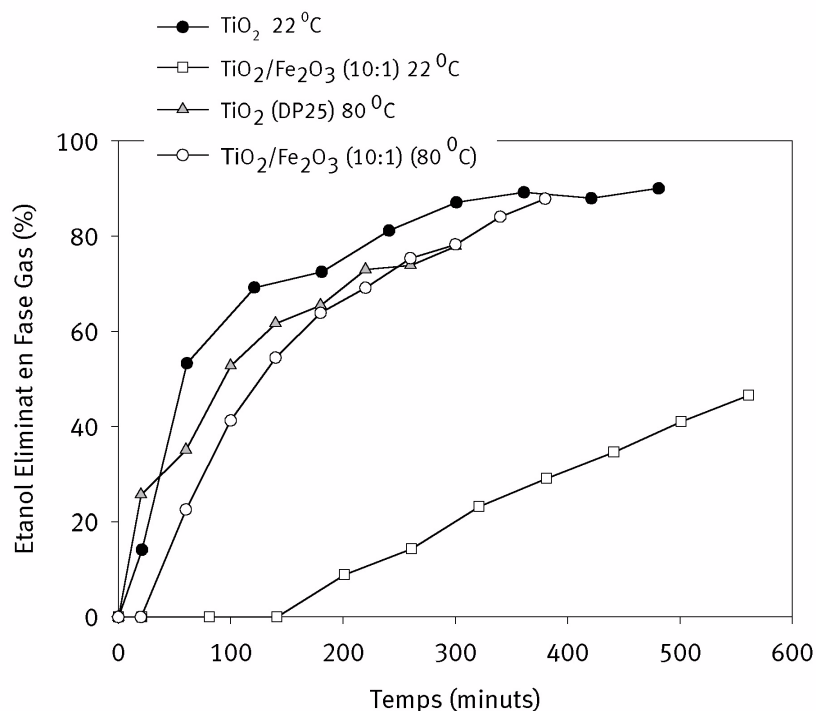


Figura 3.48: Evolució temporal del percentatge d'etanol eliminat en fase gas. Condicions experimentals: 0,1 g TiO₂ (DP25) i TiO₂/Fe₂O₃ (10:1); temperatura 22 °C i 80 °C; sistema en recirculació; Q_R = 375 ml/min i irradiació amb làmpada de mercuri de mitja pressió i HR: 60%.

En la figura 3.48, s'observa que durant els primers minuts d'iniciar la fotocatalisi de l'etanol, el TiO₂ (DP25) a 80 °C accelera el procés d'oxidació respecte l'experiment realitzat a 22 °C. Així i tot, a mesura que avança el temps d'experimentació s'observa que el catalitzador amb què s'assoleix un major percentatge d'eliminació d'etanol en fase gas és el TiO₂ (DP25) a la temperatura de 22 °C.

Un altre aspecte interessant de la figura 3.48 és veure com afecta la temperatura en l'activitat fotocatalítica del TiO₂/Fe₂O₃ (10:1). Aquest catalitzador, tant a 22 °C com a 80 °C, a l'iniciar de la fotocatalisi, els cromatogrames revelen un increment de la concentració d'etanol en fase gas, fruit de la seva fotodesorció de la superfície del catalitzador. Per aquest motiu, en la

figura 3.48, durant els primers minuts no es detecta percentatge d'etanol eliminat en fase gas.

El fenomen de la fotodesorció no s'observa amb el TiO_2 (DP25) perquè com s'ha comentat a l'apartat 3.3.2, la presència d'un alt contingut d'aigua en el sistema (HR: 60%) implica una competència entre l'etanol i l'aigua per adsorbir-se sobre la superfície del catalitzador. Donat que l'aigua s'adsorbeix preferentment abans que l'etanol, aquest es veu desplaçat i per tant s'adsorbeix en menor quantitat. Amb el $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) es pot veure que la temperatura afecta el pic de fotodesorció, ja que no és fins 3 hores després d'iniciar la fotocatalisi que es comença a detectar la desaparició d'etanol en fase gas quan aquest catalitzador es troba a 22°C . En canvi, quan es realitza el mateix experiment a 80°C amb el $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1), 1 hora després d'iniciar la fotocatalisi ja es detecta degradació d'etanol en fase gas.

Per altra part, cal destacar que a 80°C l'activitat fotocatalítica del sistema híbrid $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) es veu enormement afavorida; per exemple, després de 400 minuts d'irradiar s'ha eliminat el 88% de l'etanol en fase gas, mentre que pel mateix temps d'irradiació aquest mateix catalitzador només aconseguix eliminar el 30 % d'etanol quan la reacció té lloc a 22°C .

Per a poder avaluar quantitativament la cinètica de cada una de les reaccions de la figura 3.48, s'han ajustat els resultats experimentals al model cinètic de LH. A la taula 3.26 es mostren les dades k_1 i K_{ads} . També es mostren els valors d'energia d'activació (E_A), suposant que es compleix l'equació d'Arrhenius.

Taula 3.26: Sumari de les constants d'adsorció i velocitat d'oxidació de l'etanol (k_1) obtingudes a partir del model de LH pel TiO_2 i $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) a les temperatures de 22°C i 80°C .

Catalitzadors	k_1 ($\text{mg}/\text{m}^3 \text{ min}$)	K_{ads} (mg/m^3) ⁻¹	E_A (kJ/mol)	Canvi color	r^2
TiO_2 (DP 25) 22°C	1,4 ($\pm 2,1 E-1$)	2,5 E-3	1,5	No	0,992
TiO_2 (DP 25) 80°C	1,5 ($\pm 1,2 E-1$)	1,6 E-3		Sí	0,998
$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) 22°C	7,1 E-1 ($\pm 1,1 E-1$)	1,7 E-3	7,3	No	0,992
$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) 80°C	1,2 ($\pm 1,2 E-1$)	1,7 E-3		Sí	0,997

Els valors d' E_A obtinguts són baixos (veure taula 3.26) i són els que s'espera obtenir per a processos típics de transferència electrònica interfacial ⁽¹²¹⁾. Pel que fa als valors de k_1 , s'observen diferències significatives en el cas del $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1), amb el qual s'obtenen valors de k_1 alts quan es realitza l'experiment a 80°C .

Tenint en compte que els experiments han estat realitzats amb un contingut d'aigua elevat que comporta una humitat relativa en el sistema del 60%, la millora de l'activitat fotocatalítica a 80°C , en el cas d'usar el $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) com a fotocatalitzador, podria atribuir-se al fet que s'estigui afavorint la desorció de l'aigua prèviament adsorbida sobre la superfície del catalitzador, consegüentment, l'etanol pot adsorbir-se més fàcilment quan la reacció té lloc a temperatures més elevades.

Per altra part, la taula 3.26 també ens indica que l'increment de la temperatura comporta un canvi de coloració del catalitzador. El canvi de color indica la deposició d'espècies (intermedis de reacció) sobre la superfície dels catalitzadors, que en el transcurs del temps, poden provocar la desactivació dels catalitzadors.

En resum, el que s'ha observat en aquest punt és que a 80°C , i sota condicions d'obscuritat, cal un major nombre de molècules d'etanol per assolir la formació d'una monocapa en cada un dels catalitzadors (taula 3.25). Això és degut a què la temperatura afavoreix la desorció de l'aigua i per tant queden més llocs sobre la superfície del catalitzador on pot adsorbir-se l'etanol. Aquesta podria ser la causa de l'augment de l'eficiència de degradació de l'etanol en utilitzar el $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) com a catalitzador.

Amb relació a l'acetaldehid, en la figura 3.49 es mostren els resultats d'emprar els dos fotocatalitzadors a les dues temperatures objecte d'estudi.

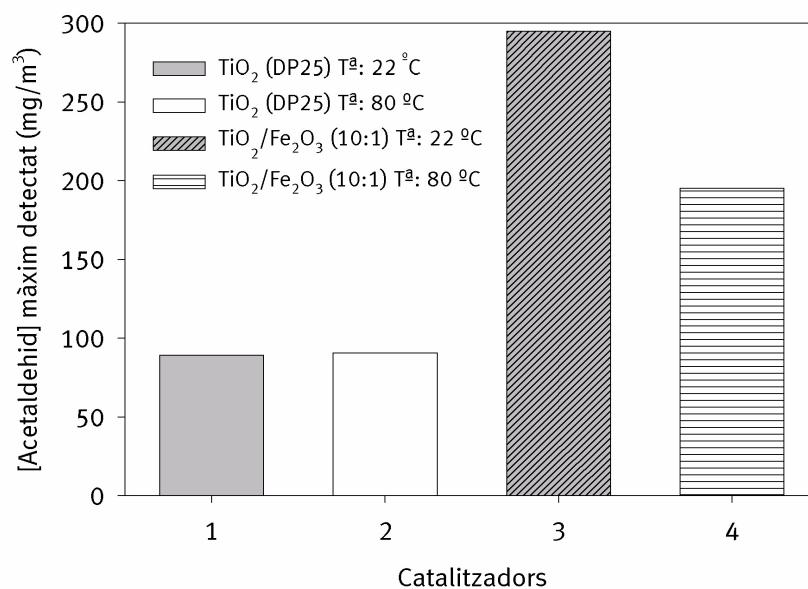


Figura 3.49: Concentració màxima d'acetaldehid detectada en fase gas durant el procés d'oxidació fotocatalítica de l'etanol. Condicions experimentals: 0,1 g TiO₂ (DP25) i TiO₂/Fe₂O₃ (10:1); temperatura 22 °C i 80 °C; sistema en recirculació; Q_R = 375 ml/min i irradiació amb làmpada de mercuri de mitja pressió i HR: 60%.

La quantitat màxima d'acetaldehid detectada en fase gas pels experiments amb TiO₂ (DP25), no es veu influenciada per la temperatura. De fet, aquest resultat està en consonància amb les constants cinètiques obtingudes per l'etanol (veure taula 3.26). Per contra, usant el sistema híbrid, s'observa que la concentració màxima d'acetaldehid detectada és molt major a 22 °C que a 80 °C, la qual cosa és congruent amb les dades de la taula 3.26, on és constatat que la constant de velocitat d'oxidació de l'etanol és major a 80 °C.

Un cop desaparegut tot l'etanol de la fase gas, s'inicia l'oxidació de l'acetaldehid. La taula 3.27 conté els resultats de les constants de velocitat i d'adsorció per aquest intermedi aplicant el model de LH.

Taula 3.27: Sumari de les constants d'adsorció (K_{ads}) i velocitat d'oxidació de l'acetaldehid (k_2) obtingudes a partir del model de LH pel TiO_2 i TiO_2/Fe_2O_3 (10:1) a les temperatures de 22 °C i 80 °C.

Catalitzadors	k_2 ($mg/m^3 \text{ min}$)	K_{ads} (mg/m^3) ⁻¹	r^2
TiO_2 (DP 25) 22 °C	1,6 E-1 ($\pm 9,0$ E-3)	1,0 E-1	0,999
TiO_2 (DP 25) 80 °C	7,9 E-2 ($\pm 6,0$ E-3)	2,6 E-2	0,999
TiO_2/Fe_2O_3 (10:1) 22 °C	1,2 E-1 ($\pm 1,0$ E-2)	7,1 E-2	0,995
TiO_2/Fe_2O_3 (10:1) 80 °C	9,3 E-2 ($\pm 1,3$ E-2)	1,1 E-2	0,994

Els resultats de la taula 3.27 indiquen que l'oxidació fotocatalítica de l'acetaldehid es veu més afavorida a temperatura ambient que a 80 °C. No obstant, el sistema híbrid oxida més ràpidament l'acetaldehid que el TiO_2 (DP25) quan l'experiment es desenvolupa a 80 °C.

En un estudi realitzat per Falconer et al.⁽¹¹⁴⁾ es va observar que l'acetaldehid, sota condicions de temperatura al voltant dels 90 °C, pot descomposar-se o reaccionar sobre la superfície del TiO_2 donant lloc a la formació d'espècies que en depositar-se sobre la superfície del catalitzador la poden enverinar.

Per altra part, en cap dels experiments realitzats a la temperatura de 80 °C s'ha detectat una quantitat apreciable de CO_2 . Això permet confirmar que durant l'oxidació fotocatalítica de l'acetaldehid, una sèrie de substàncies s'acumulen sobre la superfície dels catalitzadors, provocant-ne la seva desactivació i impeding la mineralització total de l'etanol.

iii) Desactivació del catalitzador a 80 °C

S'ha demostrat que sotmetre els catalitzadors a temperatures superiors a 22 °C afecta tant els processos d'adsorció i desorció de l'etanol, sota condicions d'obscuritat i llum, com també afecta la cinètica del procés fotocatalític. Encara que el TiO_2 (DP25) i el TiO_2/Fe_2O_3 (10:1) han demostrat tenir propietats termofotocatalítiques, en tots dos casos s'ha pogut observar que pràcticament no hi ha mineralització de l'etanol. La principal causa és que en l'oxidació

fotocatalítica de l'acetaldehid, a 80 °C, pot tenir lloc reaccions de termocatàlisi que generen espècies que poden desactivar el catalitzador i per tant impedeixen el desenvolupament de la reacció.

En aquest apartat s'estudia la desactivació que pateixen tots dos catalitzadors a mesura que es van reutilitzant. No obstant, aquest estudi de desactivació només s'ha realitzat a la temperatura de 80 °C, que és de fet, a la temperatura en què s'ha observat canvi de color dels catalitzadors i no s'ha detectat formació de CO₂.

Per a dur a terme aquests estudis de desactivació a la temperatura de 80 °C, el que s'ha fet és reutilitzar el catalitzador en una nova reacció fotocatalítica, un cop acabat un experiment. Aquest procés de reutilització del TiO₂ (DP25) i del sistema TiO₂/Fe₂O₃ (10:1) s'ha realitzat quatre vegades consecutives. Amb aquest estudi pretenem determinar quin dels dos catalitzadors es desactiva més fàcilment durant l'oxidació fotocatalítica de l'etanol a 80 °C. Per altra part, s'ha utilitzat només 25 mg de massa de catalitzador en lloc de 100 mg, amb l'objectiu de poder realitzar posteriorment, una extracció dels possibles compostos orgànics adsorbits en els catalitzadors i identificar-los per CG-MS. Si la massa de catalitzador és poca s'aconsegueix concentrar més les espècies responsables de desactivar els catalitzadors.

Com sempre, cada una de les reaccions de fotocatàlisi de l'etanol, realitzades per a desactivar els catalitzadors, han anat prèviament acompanyades de les isoterms d'adsorció en obscuritat.

Els dos gràfics de la figura 3.50 mostren les representacions de les isoterms d'adsorció de l'etanol en obscuritat a 80 °C, a mesura que es van reutilitzant els dos catalitzadors: TiO₂ (DP25) i TiO₂/Fe₂O₃ (10:1).

Figura 3.50 a:
TiO₂ (DP25)

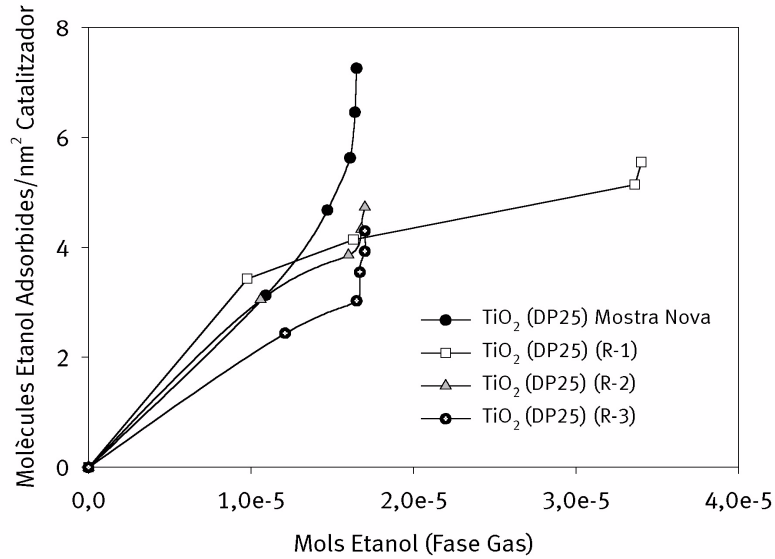


Figura 3.50b:
TiO₂/Fe₂O₃ (10:1)

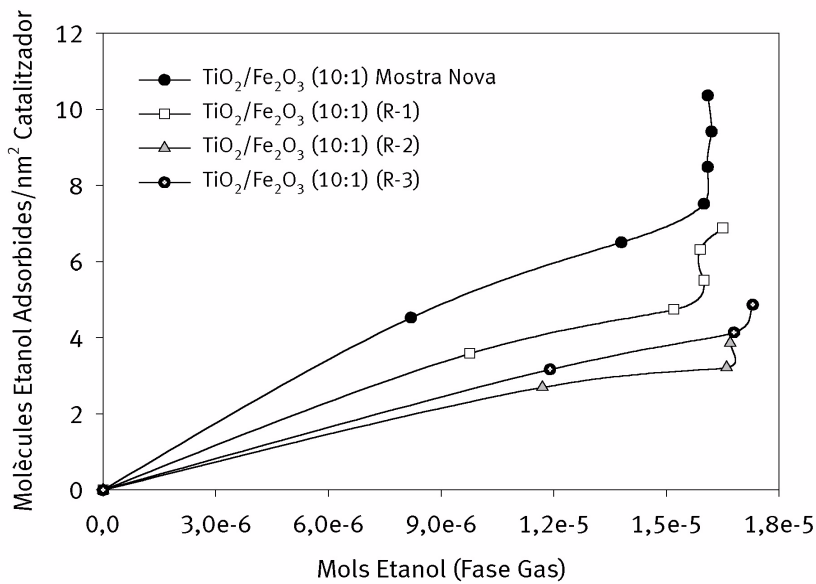


Figura 3.50: Isoterme d'adsorció en obscuritat de l'etanol a 80 °C i reutilitzant els catalitzadors (R-i). Condicions experimentals: 0,025 g de catalitzador (TiO₂ (DP25) i TiO₂/Fe₂O₃ (10:1)); 60% HR; sistema en continu; cabal que circula pel reactor 50 ml/min.

La figura 3.50 ens permet observar que a mesura que es van reutilitzant els dos catalitzadors, l'adsorció d'etanol sobre la seva superfície es va reduint. Pel que fa a la mostra de TiO_2 (DP25), el primer que s'observa és que en reutilitzar el catalitzador canvia la forma de la isoterma. Quan el catalitzador s'utilitza per primera vegada, la isoterma que s'obté és de tipus III ⁽²⁸⁾, això indica que les forces que intervenen perquè l'etanol s'adsorbeixi en la superfície del catalitzador són molt dèbils. Si observem la isoterma de TiO_2 (DP25) obtinguda a 80 °C, de la figura 3.47, podem apreciar que és una isoterma de tipus V, la qual també indica que les forces amb què s'adsorbeix l'etanol són molt dèbils. Per altra part, en el gràfic 3.50a s'aprecia que a mesura que es va reutilitzant el catalitzador (R-i, on i correspon al nombre de vegades que ha estat reutilitzat el catalitzador), podem advertir que les restants isoterms són de tipus II.

Referent al sistema híbrid $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1), tant la isoterma corresponent al catalitzador nou com les restants que ja estan reutilitzades, tenen la forma de tipus II.

La taula 3.28 correspon als resultats obtinguts d'ajustar les dades experimentals dels gràfics de la figura 3.50 al model de BET.

Taula 3.28: Paràmetres de les isotermes d'adsorció en obscuritat de l'etanol, a 80 °C, pel TiO_2 (DP 25) i $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) i de les mostres reutilitzades de cada un d'ells (R-i). Model aplicat: equació de BET.

Catalitzadors	μ (molècules _{ads} /nm ²)	Θ	r^2	% Etanol adsorbít
TiO_2 (DP 25) Mostra Nova	6,8	1,1	0,995	18,8
TiO_2 (DP 25) (R-1)	5,3	1,0	0,998	14,8
TiO_2 (DP 25) (R-2)	4,5	1,0	0,997	15,8
TiO_2 (DP 25) (R-3)	3,7	1,2	0,996	11,5
$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) Mostra Nova	7,1	1,5	0,992	32,1
$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) (R-1)	5,1	1,3	0,992	22,9
$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) (R-2)	3,1	1,0	0,991	16,1
$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) (R-3)	4,5	1,1	0,990	18,9

Segons la taula 3.28, en tots els casos té lloc la formació d'una monocapa. Els resultats d'aquesta taula constaten que a mesura que es reutilitza el catalitzador, aquest va perdent llocs actius on podria adsorbir-se l'etanol. És per aquest motiu, que per a una mateixa mostra de catalitzador, la taula 3.28 ens va mostrant que cada cop que es reutilitzen els fotocatalitzadors, es requereix un menor nombre de molècules d'etanol, adsorbides en obscuritat, per assolir la generació d'una monocapa.

Pel que fa a la capacitat d'adsorció dels dos catalitzadors estudiats (% etanol adsorbit), també s'adverteix que en els dos casos es va reduint la capacitat d'adsorció a mesura que es va reutilitzant els catalitzadors al llarg del temps. Cal tenir en compte que cada una de les isoterms realitzades amb el catalitzador ja reutilitzat, s'elaboren després d'acabar un experiment de fotocatalisi.

Quan les isoterms d'adsorció d'etanol en obscuritat transcorren a 80 °C, en les taules 3.25 i 3.28 es demostra que el $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) té més capacitat per adsorbir l'etanol per unitat de superfície que el TiO_2 (DP25). No obstant, centrant la nostra atenció en la taula 3.28, s'observa que encara que l'òxid de ferro (III) afavoreix més adsorció d'etanol, a mesura que el sistema híbrid es reutilitza, la quantitat d'etanol que deixa d'adsorbir-se és més significativa que pel TiO_2 (DP25). Quan s'estudii l'activitat fotocatalítica d'aquestes mostres reutilitzades, caldrà veure si el fet que es redueixin més nombres de llocs d'adsorció en el sistema $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1), està connectat amb una desactivació del catalitzador més ràpida que en el cas del TiO_2 (DP25).

La figura 3.51 representa el percentatge d'etanol eliminat en fase gas, respecte la concentració d'etanol en fase gas abans d'iniciar-se la fotocatalisi, pel TiO_2 (DP25) i pel $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1), a mesura que es va reutilitzant el catalitzador.

Figura 3.51a:
TiO₂ (DP25)

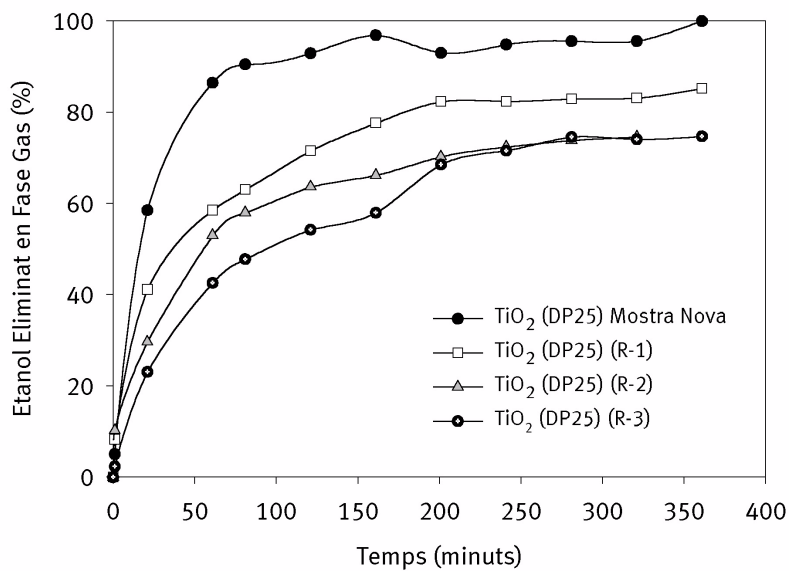


Figura 3.51b:
TiO₂/Fe₂O₃ (10:1)

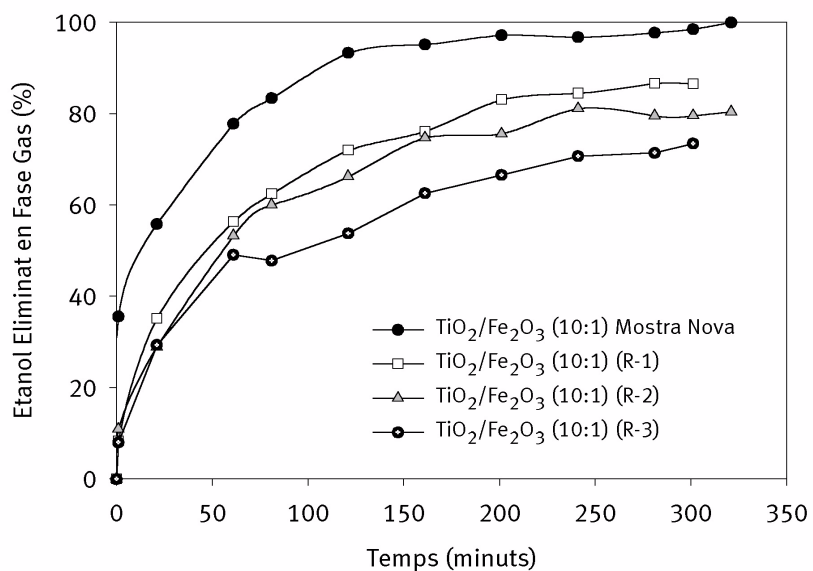


Figura 3.51: Evolució temporal del percentatge d'etanol eliminat en fase gas. Condicions experimentals: 0,025 g TiO₂ (DP25) i TiO₂/Fe₂O₃ (10:1); temperatura 80 °C; sistema en recirculació; Q_R=375 ml/min i irradiació amb làmpada de mercuri de mitja pressió i HR: 60%.

Els dos gràfics de la figura 3.51 coincideixen en què tan bon punt s'il·lumina el catalitzador es detecta un percentatge d'etanol eliminat en fase gas. En cap cas, s'adverteix, en el cromatogrames obtinguts al laboratori, un pic de fotodesorció d'etanol.

En els dos gràfics de la figura 3.51, s'aprecia que en utilitzar els dos catalitzadors per primera vegada, s'aconsegueix eliminar el 100 % d'etanol en fase gas, que conté el sistema quan està en recirculació. Comparant qualitativament els dos gràfics, el sistema híbrid aconsegueix eliminar més ràpidament l'etanol en fase gas.

D'altra banda, en aquests gràfics queda constatat que a mesura que es reutilitzen els catalitzadors, la capacitat que tenen per a eliminar fotocatalíticament l'etanol es va reduint amb el seu ús. Diversos autors ^(114, 122) han observat que l'oxidació fotocatalítica de l'acetaldehid, en temperatura elevada, dona lloc a la formació d'espècies que en dipositar-se sobre la superfície del catalitzador van provocant la reducció de llocs actius disponibles, és a dir, van enverinant progressivament la superfície del catalitzador.

Per altra part, el fet que en cap cas s'observa un pic de fotodesorció indica que, l'espècie o les espècies responsables de la desactivació dels catalitzadors, estan ben adsorbides sobre la seva superfície i que l'efecte de sotmetre el catalitzador a la temperatura de 80 °C no afavoreix que es pugui desorbir de la seva superfície, tant en obscuritat com sota il·luminació. Encara que la capacitat fotocatalítica de tots dos catalitzadors es va reduint a mesura que augmenta el nombre de reutilitzacions, en cap cas s'assoleix la desactivació total dels catalitzadors.

La següent figura mostra la pèrdua de capacitat fotocatalítica, en percentatge, que pateix el TiO₂ (DP25) i el TiO₂/Fe₂O₃ (10:1) a mesura que es va reutilitzant. Aquest percentatge és calculat a partir de la quantitat d'etanol eliminada en fase gas al finalitzar els experiments, quan els dos catalitzadors són nous, respecte les mostres reutilitzades de fotocatalitzadors.

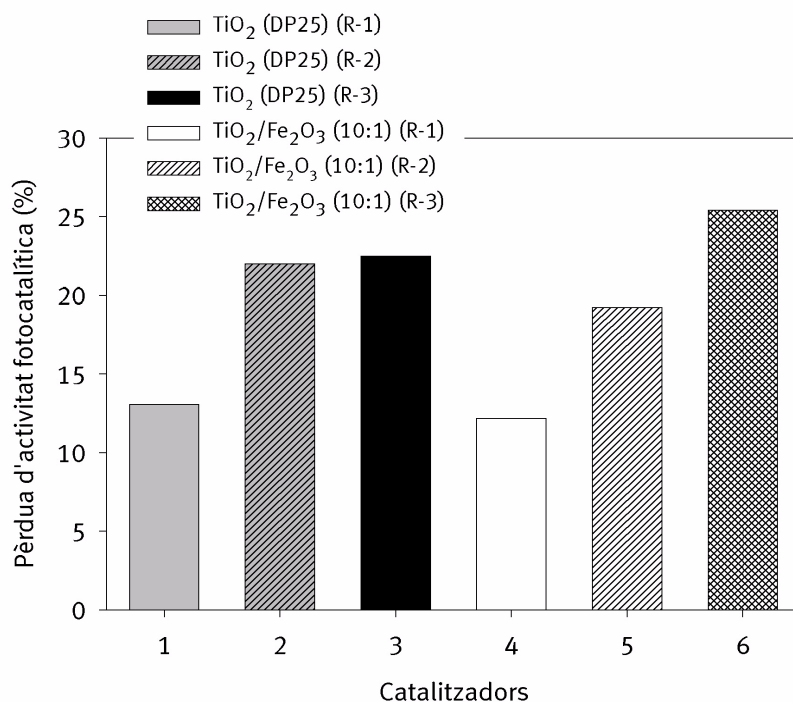


Figura 3.52: Pèrdua de capacitat fotocatalítica (en percentatge) del TiO_2 (DP25) i del $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1), a mesura que es va reutilitzant els catalitzadors respecte les mostres noves.

La figura 3.52 demostra que a mesura que es va reutilitzant cada un dels catalitzadors estudiats, la capacitat fotocatalítica per a oxidar l'etanol va disminuint. En tots dos casos, la desactivació augmenta amb el nombre de vegades en què cada mostra és reutilitzada. Aquesta pèrdua d'activitat és calculada en funció de l'activitat fotocatalítica que tenen les mostres TiO_2 (DP25) i $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) quan són mostres noves.

A continuació es mostren les constants cinètiques de l'oxidació fotocatalítica de l'etanol, obtingudes a partir del model de LH, per a cada un d'aquests experiments.

Taula 3.29: Sumari de les constants d'adsorció (K_{ads}) i velocitat d'oxidació de l'etanol (k_1) obtingudes a partir del model de LH pel TiO_2 i TiO_2/Fe_2O_3 (10:1) a $80^\circ C$.

Catalitzadors	k_1 ($mg/m^3 \text{ min}$)	K_{ads} (mg/m^3) ⁻¹	r^2
TiO_2 (DP 25) Mostra Nova	5,1 ($\pm 1,04$)	2,5 E-3	0,995
TiO_2 (DP 25) (R-1)	2,7 ($\pm 2,2 E-1$)	1,7 E-3	0,997
TiO_2 (DP 25) (R-2)	1,8 ($\pm 3,0 E-1$)	1,7 E-3	0,994
TiO_2 (DP 25) (R-3)	1,5 ($\pm 1,5 E-1$)	1,6 E-3	0,995
TiO_2/Fe_2O_3 (10:1) Mostra Nova	7,7 ($\pm 1,35$)	1,7 E-3	0,992
TiO_2/Fe_2O_3 (10:1) (R-1)	2,9 ($\pm 2,7 E-1$)	1,6 E-3	0,996
TiO_2/Fe_2O_3 (10:1) (R-2)	1,8 ($\pm 2,2 E-1$)	1,8 E-3	0,995
TiO_2/Fe_2O_3 (10:1) (R-3)	1,2 ($\pm 1,1 E-1$)	1,7 E-3	0,996

Segons la taula 3.29, en realitzar la fotocatalisi de l'etanol a la temperatura de $80^\circ C$, s'adverteix que el sistema híbrid quan és una mostra nova, oxida 1,5 vegades més ràpid l'etanol que el TiO_2 (DP25). Per altra part, aquesta taula ens demostra que tots dos catalitzadors, quan treballen a $80^\circ C$, van desactivant-se a mesura que es van reutilitzant. Encara que el sistema híbrid és més actiu que el TiO_2 (DP25) quan s'utilitza per primera vegada, també queda constatat que es desactiva més fàcilment que el TiO_2 (DP25). Aquest fet està en consonància amb la figura 3.52 i amb les isoterms d'adsorció d'etanol en obscuritat. Per tant, podríem dir segons aquests resultats, que la pèrdua de llocs actius del catalitzador és un fenomen molt més accentuat en el cas del sistema híbrid.

Respecte la constant d'adsorció d'etanol sota condicions d'il·luminació, taula 3.29, no presenta grans diferències entre les dues mostres i entre els diversos experiments en què es reutilitza cada un d'aquests materials, excepte per la mostra nova de TiO_2 (DP25) que és més elevada que en els restants casos.

Pel que fa a l'acetaldehid, en tots els experiments s'ha detectat la seva generació, a partir de l'oxidació fotocatalítica de l'etanol, però només s'ha detectat desaparició d'acetaldehid, en fase gas, quan la mostra de catalitzador és nova i quan ha estat reutilitzada només una vegada (R-1). Per aquest motiu, en lloc de calcular-ne les constants de velocitat i d'adsorció, com s'ha fet en els

anterior apartats, hem determinat la concentració màxima d'acetaldehid que es forma en cada experiment (figura 3.53).

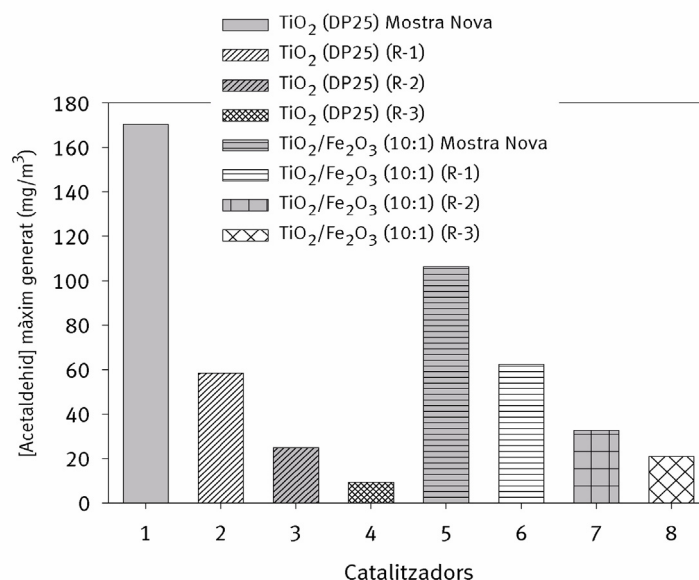


Figura 3.53: Concentració màxima d'acetaldehid generada a partir de l'oxidació fotocatalítica de l'etanol. Condicions experimentals: 0,025g $\text{TiO}_2(\text{DP}25)$ i $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1); 80°C ; sistema en recirculació; $Q_R=375$ ml/min; irradiació làmpada de mercuri de mitja pressió i HR: 60%.

Segons la figura 3.53, la concentració màxima d'acetaldehid que es genera es veu dràsticament reduïda a mesura que es reutilitzen els dos materials. La principal conseqüència d'aquest fet és que en dipositar-se, sobre la superfície del catalitzador espècies difícils d'oxidar, el nombre de llocs actius dels catalitzadors es va reduint. Per això, en incrementar el nombre de reutilitzacions s'adsorbeix menys etanol, s'oxida més lentament i conseqüentment es genera i s'oxida cada cop menys acetaldehid, traduint-se tot en la impossibilitat d'assolir la mineralització total de l'etanol.

3.4.4 Regeneració de catalitzadors

A l'apartat 1.6 de la introducció, s'ha esmentat que la desactivació del catalitzador és un inconvenient que usualment té lloc durant la fotocatalisi en fase gas. La desactivació d'un catalitzador és produïda per un ampli conjunt de transformacions físiques o químiques que tenen lloc durant la reacció i que provoquen la modificació de l'activitat del catalitzador ^(123, 124). Bàsicament, la desactivació del catalitzador pot ser deguda a un *procés d'envelliment* o *sinterització* de les fases actives ^(12,29,39,129,130); a un *embrutiment* de la superfície del catalitzador ^(8,12,101,125,131), o bé a l'*enverinament* del catalitzador ^(12,108-110, 114,126-128). Aquests tres tipus de processos no són excloents entre ells. De fet, la pèrdua d'activitat d'un catalitzador pot ser conseqüència de la combinació dels tres processos. Per altra part, aquesta pèrdua d'activitat en alguns casos pot ser reversible mentre que en d'altres és irreversible.

En el nostre cas, tal com s'ha vist en l'apartat anterior (3.4.3), es produeix una pèrdua significativa de l'activitat del fotocatalitzador quan aquest és reutilitzat diverses vegades. Per tal de recuperar l'activitat fotocatalítica del material, s'han realitzat un seguit d'assatjos que es descriuen a continuació. Aquests estudis de regeneració s'han dut a terme amb el TiO₂ (DP25) i amb el sistema híbrid TiO₂/Fe₂O₃ (10:1) i emprant el muntatge experimental esquematitzat de la figura 2.8.

En aquest apartat els experiments es realitzen en absència de vapor d'aigua perquè no perseguim millorar la cinètica de la reacció, si no que volem desactivar els catalitzadors per veure, posteriorment, si és possible recuperar les seves activitats fotocatalítiques inicials.

Diversos autors han observat que la presència d'aigua pot evitar la desactivació d'un catalitzador en una reacció fotocatalítica ^(8,29,39,130,132). Per una part, competeix amb altres espècies per adsorbir-se en els llocs actius del catalitzador. L'adsorció de l'aigua evita que en els llocs actius dels catalitzadors es dipositin altres espècies que poden provocar l'enverinament del catalitzador. A més a més, l'aigua afavoreix la producció de radicals hidroxil (reacció [3.3]

apartat 3.1), i permet mantenir hidroxilada la superfície del catalitzador, dificultant-ne la seva desactivació.

Per avaluar el grau de desactivació dels catalitzadors, s'ha determinat en cada experiment de fotocàtlisi les constants de velocitat de reacció de l'etanol i de l'acetaldehid. Després de reutilitzar diverses vegades un catalitzador, aquest s'ha sotmès a un tractament de regeneració. Posteriorment, s'avalua quin grau d'activitat fotocatalítica es recupera després dels tractaments de regeneració, mitjançant la fotocàtlisi de l'etanol. En total, s'han realitzat 9 tractaments de regeneració (T-i) en cada un dels catalitzadors estudiats.

i) Isotermes d'adsorció en obscuritat durant la desactivació del catalitzador

Els gràfics de la figura 3.54 mostren les isotermes d'adsorció en obscuritat de l'etanol sobre la superfície dels dos catalitzadors objecte d'estudi, TiO_2 (DP25) i $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1), quan el catalitzador és nou (mostra fresca) i quan és reutilitzat una vegada (R-1) i quan ha estat reutilitzat per sisena vegada consecutiva (R-6).

Figura 3.54 a:
TiO₂ (DP 25)

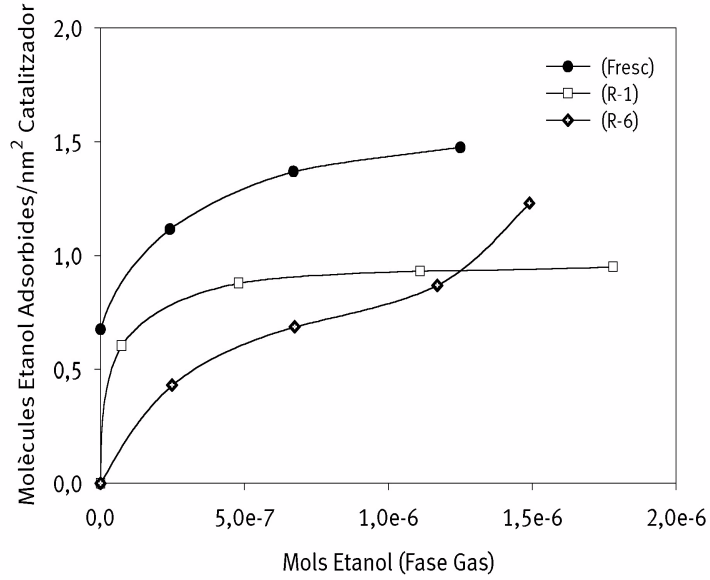


Figura 3.54b:
TiO₂/Fe₂O₃
(10:1)

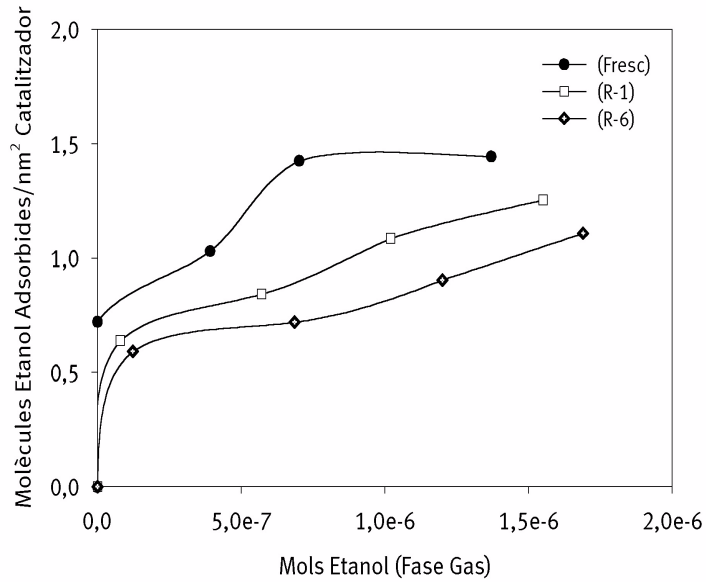


Figura 3.54: Isoterms d'adsorció en obscuritat de l'etanol reutilitzant els catalitzadors en sis experiments consecutius (R-i). Condicions experimentals: 10,5 mg de catalitzador (TiO₂ (DP25) i TiO₂/Fe₂O₃ (10:1)); 0 % HR; sistema en recirculació; Q_R: 375 ml/min; T: 22 °C; [Etanol]_{injeccat}: 118,2 mg/m³, V_{sistema}: 1,067 l.

Els dos gràfics de la figura 3.54 indiquen que l'adsorció d'etanol en obscuritat, sobre la superfície del catalitzador, va disminuint a mesura que es van reutilitzant els dos catalitzadors. El fet que cada cop s'adsorbeixi menys quantitat d'etanol pot traduir-se amb una pèrdua de llocs actius disponibles del catalitzador.

En el gràfic 3.54a, que correspon al TiO_2 (DP25), s'adverteix que la forma de les isoterms varia a mesura que augmenta el nombre de vegades que es reutilitza. Quan el catalitzador és fresc, i quan es reutilitza per primera vegada, les isoterms que s'obtenen segueixen la forma de la isoterma de Langmuir. En aquests dos casos, s'observa que l'adsorció d'etanol, sobre la superfície del catalitzador, disminueix a mesura que es reutilitza. Per altra part, la isoterma d'adsorció d'etanol després de reutilitzar el catalitzador sis vegades consecutives (R-6), es caracteritza perquè no té la forma de la isoterma de Langmuir, si no que presenta un comportament tipus II. Això suggereix que la superfície del TiO_2 (DP25) experimenta profundes modificacions a mesura que es reutilitza. Possiblement, l'etanol s'adsorbeix sobre dipòsits orgànics que ja ocupen els llocs actius del catalitzador provocant-ne la seva desactivació. Per aquest motiu, a mesura que es va reutilitzant el catalitzador, s'adverteix la formació de més d'una monocapa.

Pel que fa al gràfic 3.54b, corresponent a $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1), també s'observa que l'adsorció d'etanol sobre el catalitzador va disminuint a mesura que es reutilitza el catalitzador. En aquest cas, i a diferència del TiO_2 (DP 25), quan el catalitzador és una mostra fresca no s'obté la forma característica de la isoterma de Langmuir, si no la de tipus IV. Per altra part, a mesura que es reutilitza el catalitzador, les isoterms obtingudes (tipus II), semblen indicar que l'etanol sobre llocs actius del catalitzador i sobre espècies que, adsorbides en el catalitzador, l'estan desactivant.

La taula 3.30 mostra els resultat d'ajustar les isoterms de la figura 3.54 al model de BET.

Taula 3.30: Paràmetres de les isoterms d'adsorció en obscuritat de l'etanol pels catalitzadors: TiO_2 (DP25) i $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1). Model aplicat: equació de BET.

Catalitzadors	μ (molècules _{ads} /nm ²)	Θ	r^2	% Etanol adsorbit
TiO_2 (DP 25) Mostra Nova	1,5	1,0	0,997	54,5
TiO_2 (DP 25) (R-1)	1,0	1,0	0,999	35,1
TiO_2 (DP 25) (R-6)	1,2	1,0	0,990	45,4
$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) Mostra Nova	1,5	1,0	0,993	50,0
$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) (R-1)	1,2	1,0	0,995	43,4
$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) (R-6)	0,7	1,5	0,999	39,4

Amb els resultats de la taula 3.30 es confirma el que s'ha observat gràficament. Les mostres fresques necessiten un major nombre de molècules d'etanol adsorbides per nm² per assolir la formació d'una monocapa, per altra part són també les mostres amb més capacitat d'adsorció en condicions d'obscuritat (% etanol adsorbit).

Aquesta capacitat per adsorbir etanol, en tots dos casos, va reduint-se amb el nombre de reutilitzacions respecte les dues mostres de catalitzador fresques. Considerant els valors de μ , en el cas del TiO_2 (DP25) l'adsorció d'etanol per nm² es veu reduïda un 35% entre la mostra fresca i R-1, i es redueix un 21% entre la mostra fresca i R-6. El fet que s'adsorbeixi menor nombre de molècules per unitat de superfície en R-1 que en l'experiment R-6, indica que l'etanol té la capacitat per adsorbir-se sobre altres espècies dipositades en la superfície del catalitzador a mesura que es va reutilitzant. Pel $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1), entre la mostra fresca i R-1 s'adsorbeix un 15% menys de molècules d'etanol per nm², i un 50% menys entre la mostra fresca i R-6. En aquest cas, a mesura que es reutilitza el catalitzador també s'observa una disminució de l'adsorció d'etanol sobre la superfície del catalitzador, aquest fet és oposat a l'observat amb el TiO_2 (DP25).

ii) Efecte de la reutilització del catalitzador sobre l'activitat fotocatalítica

La figura 3.55 mostra el percentatge d'etanol eliminat en fase gas, utilitzant els catalitzadors: TiO_2 (DP25) i $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1), així com els reutilitzats 1 i 6 vegades.

Gràfic 3.55a:
 TiO_2 (DP25)

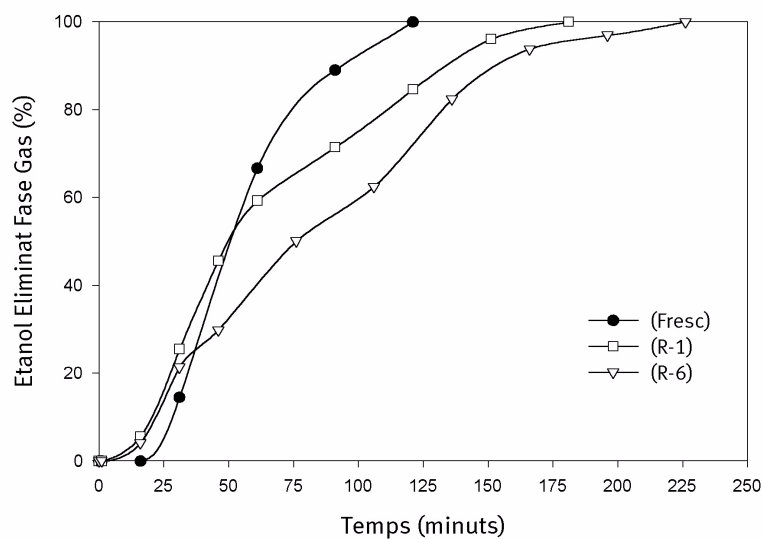
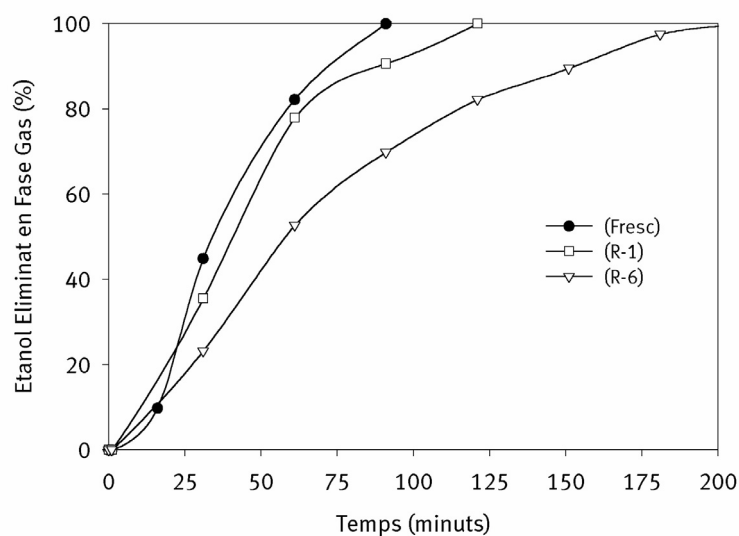


Figura 3.55: Evolució temporal del percentatge d'etanol eliminat en fase gas. Condicions experimentals: 10,5 mg TiO_2 (DP25) i $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1); $T: 22^\circ\text{C}$; irradiació amb làmpada de Hg de mitja pressió; $[\text{Etanol}]_{\text{injectat}}: 118 \text{ mg/m}^3$; HR: 0%; sistema en recirculació i $Q_R = 375 \text{ ml/min}$; $V_{\text{sistema}}: 1,067 \text{ l}$.

En tots dos gràfics s'adverteix que en reutilitzar més vegades els catalitzadors es requereix més temps per assolir el 100% d'etanol eliminat en fase gas. Pel cas concret del TiO_2 (DP25), quan el catalitzador és fresc s'assoleix el 100 % d'etanol eliminat al voltant dels 90 minuts. En canvi, aquest percentatge d'eliminació s'obté 210 minuts després d'iniciar la reacció, quan el catalitzador és reutilitzat per sisena vegada consecutiva. En el cas del $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) (gràfic 3.55 b), quan el catalitzador és fresc s'assoleix el 100 % d'eliminació d'etanol en fase gas als 120 minuts, i en canvi, després de reutilitzar sis vegades seguides la mateixa mostra, han de transcórrer 225 minuts per eliminar tot l'etanol en fase gas.

La taula 3.31 mostra les constants cinètiques de l'etanol que s'obté en cada un dels experiments de la figura 3.55. En els transcurs de la tesi únicament s'ha aplicat el model de LH perquè és el més addient per a processos de catàlisi heterogènia. No obstant, en aquest apartat els resultats s'han ajustat al model d'ordre 1/2. Aplicant el model d'ordre 1/2, s'obté un millor ajust de les dades experimentals, a més a més, d'obtenir unes constants que reflecteixen més bé la progressiva desactivació que pateixen els catalitzadors a mesura que es reutilitzen. En aquest apartat, s'han utilitzat unes altres condicions experimentals diferents, a les emprades en altres apartats, això justifica que en aquest cas el model d'ordre 1/2 sigui més addient.

L'ajust realitzat amb la cinètica d'ordre 1/2 considera una situació molt més simplificada, però una millor aproximació quantitativa del comportament de l'etanol i l'acetaldehid. Aquest ordre cinètic podria justificar-se amb el model de LH considerant que l'adsorció de l'etanol té lloc amb una simultània dissociació i ocupació de dos llocs d'adsorció, i la competició dels intermedis de reacció pels llocs d'adsorció esdevé negligible. De fet, si les dades experimentals de Sauer et al.⁽⁴⁾ són convenientment analitzades (figures 4 i 6 de les referència 4), s'obté un excel·lent comportament lineal entre l'arrel quadrada de la concentració i el temps. Tenint en compte el caràcter àcid de l'etanol, i que diversos autors han demostrat que es pot adsorbir en dos llocs diferents del TiO_2 ^(2,4,27), la hipòtesi de la dissociació de l'etanol en dos fragments separats té versemblança.

La següent taula, 3.31, mostra l'ajust cinètic de l'etanol aplicant el model d'ordre 1/2.

Taula 3.31: Constants de velocitat de reacció de l'etanol (k_1) obtingudes en reutilitzar el TiO_2 (DP25) i el $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1).

Catalitzadors	Ordre 1/2: k_1 ((mg/m^3) ^{0,5} /min)	r^2
TiO_2 (DP 25) Fresc	8,6 E-2 ($\pm 1,2$ E-2)	0,996
TiO_2 (DP 25) (R-1)	7,2 E-2 ($\pm 7,0$ E-3)	0,998
TiO_2 (DP 25) (R-6)	3,6 E-2 ($\pm 3,0$ E-3)	0,998
$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ Fresc	7,3 E-2 ($\pm 7,8$ E-3)	0,997
$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (R-1)	4,6 E-2 ($\pm 2,6$ E-3)	0,999
$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (R-6)	3,9 E-2 ($\pm 1,9$ E-3)	0,999

Els resultats de la taula 3.31 indiquen, que s'obté un bon ajust de les dades experimentals quan s'aplica la cinètica d'ordre 1/2.

Les constants de velocitat de l'etanol, obtingudes amb els consecutius experiments de fotocatalisi, indiquen una clara reducció de la velocitat en què té lloc el procés a mesura que s'incrementa el nombre de reutilitzacions dels dos catalitzadors. En els primers experiments, la desactivació del sistema híbrid és més significativa que la produïda amb el TiO_2 (DP25). No obstant, si es considera el valor de k_1 quan el catalitzador és fresc i quan ja ha estat reutilitzat 6 vegades, s'adverteix que el TiO_2 (DP25) perd més activitat fotocatalítica que el $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1).

La figura següent mostra si existeix alguna relació entre l'adsorció d'etanol en obscuritat sobre el catalitzador i l'activitat fotocatalítica d'aquest a mesura que es va reutilitzant.

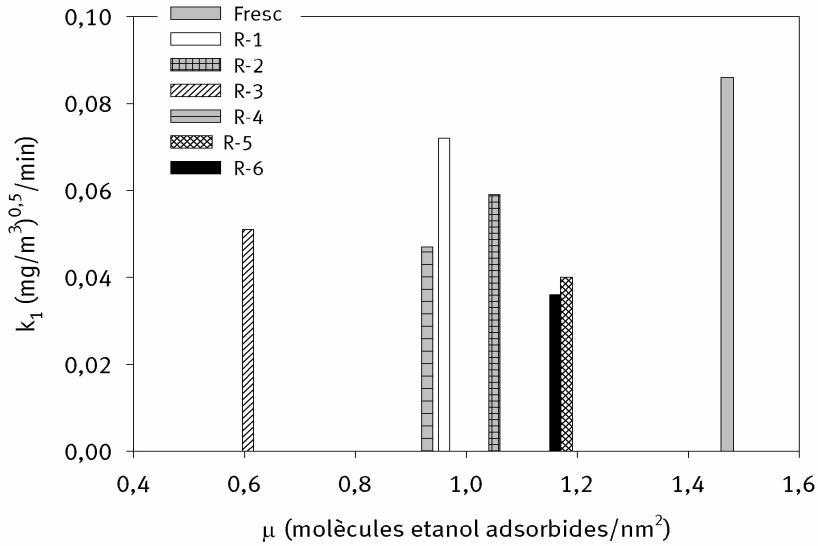
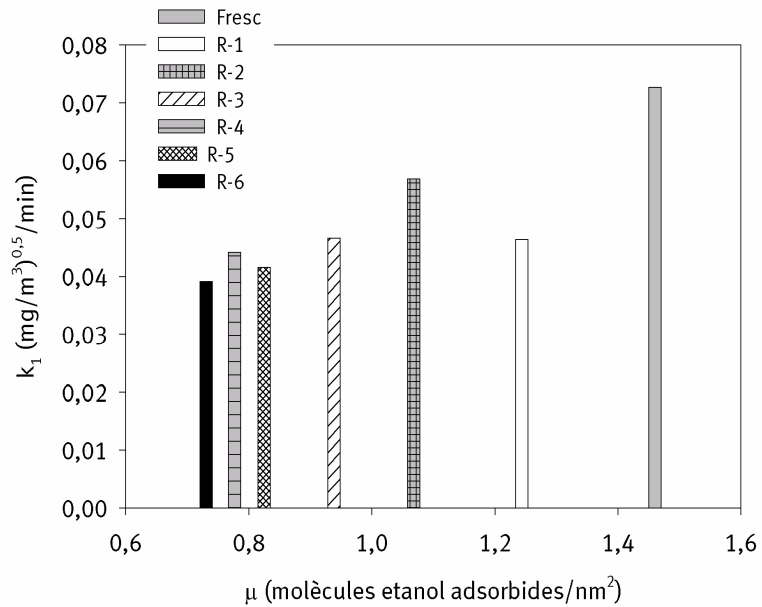
Gràfic 3.56a: TiO₂ (DP25)Gràfic 3.56b:
TiO₂/Fe₂O₃ (10:1)

Figura 3.56: Relació entre el nombre de molècules adsorbides d'etanol en obscuritat, sobre la superfície dels catalitzadors i activitat fotocatalítica (k_1) a mesura que es va reutilitzant els catalitzadors.

En la figura 3.56 s'adverteix que la pèrdua d'activitat fotocatalítica (k_1), dels dos catalitzadors, està associada amb una disminució de l'adsorció de molècules d'etanol, sota condicions d'obscuritat, a mesura que es reutilitzen tots dos catalitzadors. Aquest fet s'observa especialment en els tres primers experiments de reutilització. Una de les causes de la desactivació dels dos materials és que en reutilitzar-los de manera continuada, alguns dels llocs actius superficials que disposen es troben bloquejats per la presència d'intermedis de reacció de l'etanol, o bé per la presència de dipòsits de carboni, els quals redueixen els llocs on l'etanol podria adsorbir-se.

Cal destacar que en el gràfic corresponent al TiO_2 (DP25), figura 3.56a, després de l'experiment (R-3) s'adverteix que el catalitzador continua desactivant-se, perquè la k_1 disminueix, però augmenta l'adsorció d'etanol en obscuritat. Això significa que l'etanol, en aquest cas, té la capacitat d'adsorbir-se sobre altres espècies que estan bloquejant els llocs actius superficials del catalitzador.

Per altra part, s'ha fet un seguiment de com afecta a l'acetaldehid la desactivació d'aquests catalitzadors. La figura 3.57 mostra el percentatge d'acetaldehid oxidat

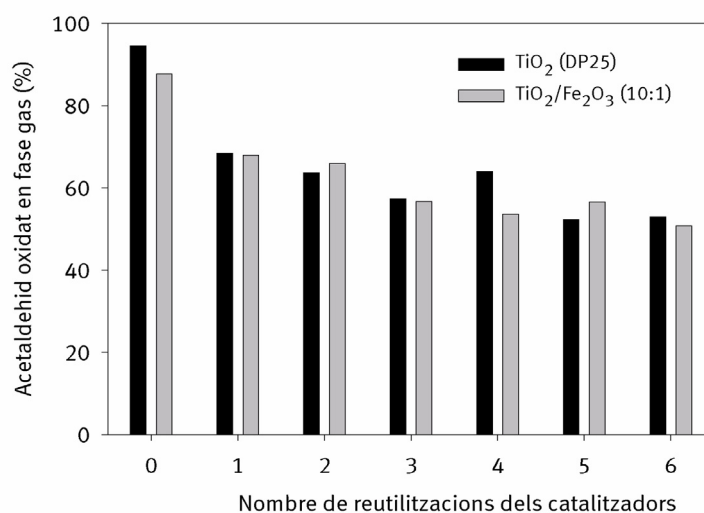


Figura 3.57: Percentatge d'acetaldehid eliminat en fase gas. Condicions experimentals: 10,5 mg TiO_2 (DP25) i $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1); $T: 22^\circ\text{C}$; irradiació làmpada de Hg de mitja pressió; $[\text{Etanol}]_{\text{injectat}}: 118 \text{ mg/m}^3$; HR: 0%; $Q_R = 375 \text{ ml/min}$; sistema en recirculació.

en fase gas, 300 minuts després d'haver-se iniciat la seva oxidació.

La figura 3.57 demostra que el major percentatge d'eliminació d'acetaldehid en fase gas s'assoleix quan els dos catalitzadors són mostres fresques, i a mesura que es reutilitzen els catalitzadors es redueix el percentatge d'eliminació d'acetaldehid. Per tant, la disminució de la capacitat fotocatalítica del TiO_2 (DP25) i del $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) afecta tant a l'etanol com a l'acetaldehid.

La taula 3.32 conté les constants de velocitat d'oxidació de l'acetaldehid considerant la reacció d'ordre 1/2. A fi de simplificar els resultats, aquesta taula únicament conté els resultats corresponents a les mostres fresques, R-1 i R-6.

Taula 3.32: Constants de velocitat de reacció de l'acetaldehid (k_2) obtingudes en reutilitzar el TiO_2 (DP25) i el $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1), i temps transcorregut des del moment en què s'han utilitzat les mostres fresques dels catalitzadors.

Catalitzadors	Ordre 1/2: $k_2 ((\text{mg}/\text{m}^3)^{0,5}/\text{min})$	r^2	Temps (min)
TiO_2 (DP 25) Fresc	$1,7 \text{ E-}2 (\pm 1,0 \text{ E-}3)$	0,998	0
TiO_2 (DP 25) (R-1)	$1,4 \text{ E-}2 (\pm 1,0 \text{ E-}3)$	0,997	400
TiO_2 (DP 25) (R-6)	$8,9 \text{ E-}3 (\pm 4,0 \text{ E-}4)$	0,997	2400
$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ Fresc	$1,6 \text{ E-}2 (\pm 1,0 \text{ E-}3)$	0,998	0
$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (R-1)	$1,2 \text{ E-}2 (\pm 1,0 \text{ E-}3)$	0,998	540
$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (R-6)	$9,4 \text{ E-}3 (\pm 4,0 \text{ E-}4)$	0,999	3220

Les constants de velocitat d'oxidació de l'acetaldehid, obtingudes a la taula 3.32, reflecteixen que la pèrdua d'activitat fotocatalítica dels catalitzadors afecta tant a l'etanol com a l'acetaldehid. Tal com succeeix amb l'etanol, avaluant les constants (k_2) de la taula 3.32, s'observa que el TiO_2 (DP25) es desactiva més que el $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1).

Segons Fogler ⁽¹³³⁾, el fenomen de la desactivació de catalitzadors pot quantificar-se amb la següent equació experimental:

$$\frac{k}{k_0} = \frac{1}{1 + t^b} \quad [3.21]$$

on t és el temps acumulat de cada experiment des de l'inici, k_0 és la constant de velocitat que s'obté quan el catalitzador és una mostra fresca, k és la constant de velocitat al temps t , des de l'inici de la seva utilització i finalment b és un paràmetre experimental que depèn directament de la naturalesa del substrat que s'oxida. La taula 3.31 i 3.32 contenen les constants de velocitat obtingudes per l'etanol i l'acetaldehid respectivament i són les constants que s'han utilitzat per aplicar l'equació [3.21]. Donat que els set experiments realitzats per avaluar la desactivació dels dos catalitzadors s'han realitzat consecutivament, a la taula 3.32 s'inclou el temps transcorregut, en cada experiment, des de que el catalitzador s'ha utilitzat per primera vegada (mostra fresca). En el nostre cas, el temps de reacció és suficientment elevat com per a poder despreciar el número 1 del terme $1 + t^b$ de l'equació [3.21], de manera que desenvolupant logaritmes s'obté la següent expressió:

$$\ln(k) = \ln(k_0) + b \ln(t) \quad [3.22]$$

Dels resultats d'ajustar les constants k_1 i k_2 , de les taules 3.31 i 3.32, a l'equació [3.22] s'obté una regressió lineal amb pendent b . Segons l'equació [3.21], com major sigui el valor de b més ràpida serà la desactivació del catalitzador.

La següent taula mostra quin valor de b s'obté per l'etanol i l'acetaldehid, i pels dos catalitzadors estudiats.

Taula 3.33: Càlcul del paràmetre b a partir de l'ajust lineal de $\ln k$ versus $\ln t$ (equació [3.22]).

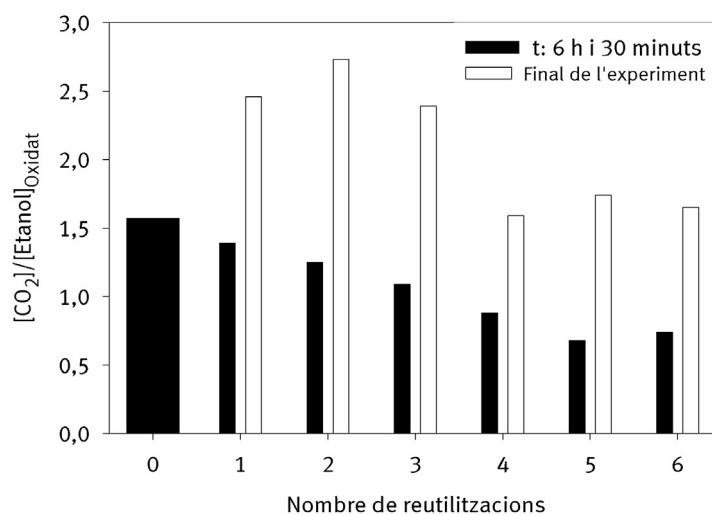
Catalitzadors	b (Etanol)		b (Acetaldehid)	
		r^2		r^2
TiO ₂ (DP 25)	0,37 ($\pm 6,2 E-7$)	0,995	0,24 ($\pm 4,9 E-2$)	0,992
TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ (10:1)	0,34 ($\pm 3,4 E-2$)	0,998	0,21 ($\pm 2,6 E-2$)	0,998

Els resultats de la taula 3.33 indiquen que la desactivació causada per l'etanol és un procés més ràpid que el produït per l'acetaldehid. Per altra part, comparant els dos catalitzadors, s'aprecia que el TiO_2 (DP25) es desactiva abans que el sistema híbrid, $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1). Els resultats obtinguts en la taula 3.33 semblen estar d'acord amb les dades experimentals observades en les figures 3.55 i 3.57.

Per acabar d'avaluar la desactivació dels catalitzadors, s'ha determinat la taxa de fotomineralització assolida en aquests experiments per a diferents temps d'experimentació. Amb l'objectiu de poder comparar aquesta taxa per als dos catalitzadors, s'ha calculat el grau de fotomineralització de l'etanol 6 hores i mitja després d'haver iniciat la fotocatalisi. A més a més, també s'ha calculat aquesta taxa un cop deixa de detectar-se en fase gas etanol i acetaldehid en cada un dels experiments, és quan es dóna per finalitzat un experiment, no obstant, en aquest cas cal tenir en compte que els dos catalitzador tenen diferent activitat fotocatalítica, i per tant, el temps de finalització és diferent en cada un dels experiments.

La figura 3.58 mostra dos gràfics on es determina la taxa de fotomineralització de l'etanol pel TiO_2 (DP25) (gràfic 3.58a) i pel $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) (gràfic 3.58b). Quan els catalitzador són mostres noves, només s'ha pogut calcular la taxa de fotomineralització 6h i 30 minuts després d'iniciar l'experiment de fotocatalisi perquè coincideix en el moment en què es dóna per acabada la reacció ja que no es detecta ni etanol ni acetaldehid en fase gas.

Gràfic 3.58a:
TiO₂ (DP25)



Gràfic 3.58b:
TiO₂/Fe₂O₃ (10:1)

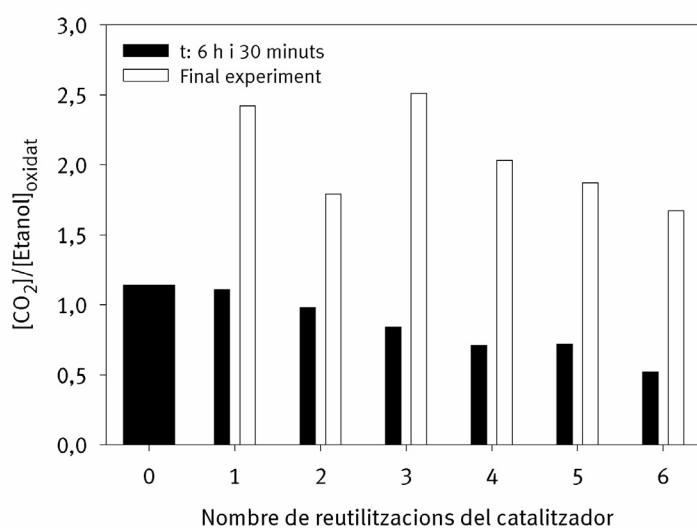


Figura 3.58: Taxa de fotomineralització de l'etanol a mesura que es van reutilitzant els catalitzadors. Condicions experimentals: 10,5 mg TiO₂ i TiO₂/Fe₂O₃ (10:1); T:22 °C; irradiació làmpada de Hg de mitja pressió; [Etanol]_{injectat}: 118 mg/m³; HR: 0%; sistema en recirculació i Q_R=375 ml/min.

Els dos gràfics de la figura 3.58 mostren una disminució de la taxa de fotomineralització de l'etanol a mesura que es reutilitzen els dos catalitzadors, quan la taxa es calcula 6h i 30 minuts després d'iniciar la fotocàlisi. Aquest resultat demostra que realment té lloc una desactivació dels catalitzadors, ja que, pel mateix temps d'experimentació i per la mateixa concentració inicial d'etanol injectada ($118,2 \text{ mg/m}^3$) en cada cas, a mesura que s'incrementa el nombre de reutilitzacions dels catalitzadors la producció de CO_2 va disminuint. Això indica que es requereix més temps per oxidar tots els compostos orgànics presents en el sistema, a mesura que es reutilitzen els catalitzadors.

Per altra part, si es comparen els dos catalitzadors amb la taxa determinada pel temps de 6h i 30 minuts, s'adverteix que la taxa de fotomineralització és menor pel sistema híbrid ($\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1)), aquest resultat indica que la reacció és més lenta amb aquest catalitzador. D'altra banda, també es dedueix en els dos gràfics de la figura 3.58, que la desactivació que pateix el sistema híbrid és menor que la del TiO_2 , ja que la taxa de fotomineralització, disminueix de manera menys significativa amb el $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) a mesura que va reutilitzant.

Segons l'estequiometria de la reacció, la fotomineralització total s'assoleix quan el quocient entre la concentració de CO_2 detectada i la concentració d'etanol oxidat és igual a 2, és interessant observar que en utilitzar per primera vegada els dos catalitzadors, en cap cas s'assoleix aquest valor. Aquest resultat indica que s'han aturat els dos experiments quan les reaccions de fotocàlisi encara no havien finalitzat. La principal conseqüència d'aquest fet s'observa en avaluar la taxa de fotomineralització al finalitzar els experiments. Com ja s'ha dit, el temps en què s'ha acabat cada un dels experiments depèn del tipus de catalitzador i del nombre de vegades en què s'ha reutilitzat. En els dos gràfics de la figura 3.58 s'adverteix que la taxa de fotomineralització, en diverses ocasions, és superior a 2 al donar per acabat cada un dels experiments de reutilització de catalitzadors. Aquest resultat indica que part de CO_2 detectat prové de l'oxidació d'intermedis de reacció que en anteriors experiments han quedat adsorbits sobre la superfície del catalitzador i que pel fet de no detectar-se en fase gas es considerava que la reacció ja estava finalitzada. Tot i això, s'observa en els gràfics esmentats que a partir de l'experiment R-4 pel TiO_2

(DP25) i del R-5 pel sistema híbrid, les taxes de fotomineralització que s'obtenen són inferiors a dos. Per tant, la reutilització consecutiva dels dos catalitzador comporta una desactivació dels mateixos, possiblement provocada per la presència de dipòsits de carboni i intermedis de reacció a sobre la superfície dels catalitzadors. Aquest fet implica que la reacció d'oxidació fotocatalítica de l'etanol esdevingui cada vegada més lenta.

iii) Efecte dels tractaments de regeneració en l'activitat fotocatalítica dels catalitzadors parcialment desactivats

Un cop desactivats els catalitzadors s'ha dut a terme un estudi per aconseguir recuperar les activitats fotocatalítiques inicials. Per aquest motiu s'han realitzat diferents tractaments en la superfície dels dos catalitzadors. Concretament, s'han realitzat 9 tractaments sobre la mateixa mostra de TiO_2 (DP25) i de $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1).

El procediment ha estat sempre el mateix, després de reutilitzar diverses vegades el catalitzador per a desactivar-lo s'ha sotmès a una tractament de regeneració, a fi d'intentar recuperar altre cop l'activitat que ha perdut gradualment amb el seu ús. Un cop acabat el tractament de regeneració, s'ha iniciat un nou cicle d'experiments de fotocatalàlisi amb l'objectiu de poder determinar el grau de recuperació del catalitzador i en cas d'haver recuperat part de l'activitat que posseix la mostra fresca, s'ha reutilitzat diverses vegades a fi de determinar si l'activitat recuperada es manté en el transcurs del temps o bé el catalitzador torna a desactivar-se.

La taula 3.34 és un resum dels diferents tractaments de regeneració que s'han realitzat pel TiO_2 (DP25) i pel $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) un cop desactivats parcialment. Cal recordar que després de cada tractament de regeneració es duen a terme experiments de fotocatalàlisi.

Taula 3.34: Sumari de les condicions experimentals i característiques dels diferents tractaments de regeneració en què estan sotmesos el TiO_2 (DP25) i el $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1).

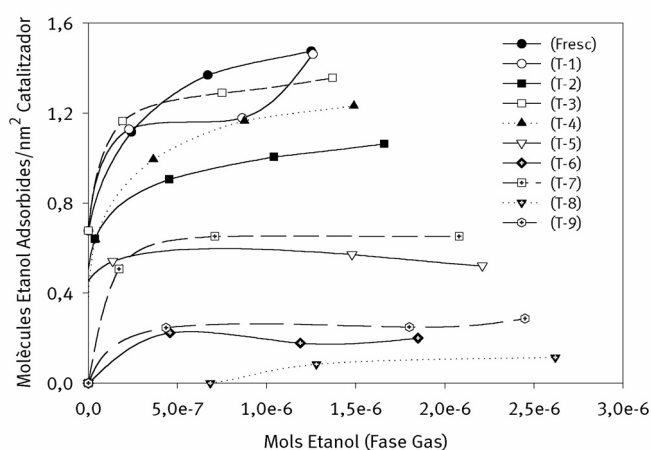
Característiques del tractament	Modus d'operació	Temperatura
T-1: Catalitzador exposat durant 15 h a la il·luminació UV i circulant un flux d'aire sintètic (Q: 50 ml/min).	Sistema en continu	Temperatura ambient
T-2: Catalitzador exposat durant 24 h a la il·luminació UV i amb una atmosfera d'aire sintètic i aproximadament 100% HR.	Sistema en recirculació	Temperatura ambient
T-3: Catalitzador exposat durant 56 h a la il·luminació UV i amb una atmosfera d'aire sintètic que conté una solució de H_2O_2 (343 mg/m ³ H_2O_2 i 800 mg/m ³ H_2O).	Sistema en recirculació	Temperatura ambient
T-4: Catalitzador exposat durant 24 h a la il·luminació UV i amb una atmosfera d'aire sintètic amb H_2O_2 (1030 mg/m ³ H_2O_2 i 2403 mg/m ³ H_2O).	Sistema en recirculació	Temperatura ambient
T-5: Catalitzador exposat durant 24 h a la il·luminació UV i amb una atmosfera d'aire sintètic que va circulant pel reactor (Q:50 ml/min).	Sistema en continu	80 °C
T-6: Catalitzador exposat durant 24 h a la il·luminació UV i amb una atmosfera d'aire sintètic que va circulant pel reactor (Q:50 ml/min).	Sistema en continu	150 °C
T-7: Catalitzador exposat durant 24 h a la il·luminació UV i amb una atmosfera d'aire sintètic amb H_2O_2 (1373 mg/m ³ H_2O_2 i 3204 mg/m ³ H_2O).	Sistema en recirculació	Temperatura ambient
T-8: Catalitzador exposat durant 48 h a la il·luminació UV i amb una atmosfera d'aire sintètic amb H_2O_2 (1373 mg/m ³ H_2O_2 i 3204 mg/m ³ H_2O) a la temperatura de 150 °C. Posteriorment, el catalitzador ha estat exposat 48 h més a la il·luminació UV i amb una atmosfera d'aire sintètic amb H_2O_2 (1373 mg/m ³ H_2O_2 i 3204 mg/m ³ H_2O) a la temperatura de 22 °C.	Sistema en recirculació	150 °C (durant 48 h) + temperatura ambient (durant 48 h)
T-9: Catalitzador prèviament remullat amb 40 µl d'una solució de H_2O_2 (distribuïda sobre la superfície del catalitzador amb una micropipeta). Posteriorment, el catalitzador és exposat durant 24 h a un flux d'aire sintètic (Q: 50 ml/min) i a la il·luminació UV.	Sistema en continu	Temperatura ambient

La taula 3.34 mostra en què consisteix cada tipus de tractament de regeneració realitzat als dos catalitzadors. Els tractaments han estat realitzats amb el mateix ordre en què estan exposats a la taula pel cas del TiO_2 (DP25). Els estudis de regeneració duts a terme amb el $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) són els mateixos exceptuant el tractament 8 (T-8) que no s'ha dut a terme (veure justificació més endavant).

Per tal d'avaluar el grau d'envergadura que implica cada un d'aquests

tractaments en els catalitzadors, s'han realitzat experiments de degradació fotocatalítica de l'etanol que han estat sempre acompanyats per una adsorció prèvia d'etanol sobre la superfície del catalitzador en condicions d'obscuritat.

La següent figura correspon a les isoterms d'adsorció d'etanol, sobre la superfície dels dos catalitzadors, que s'obtenen per primera vegada després de fer-ne un tractament de regeneració (T-i). Aquestes isoterms són comparades amb l'obtinguda quan el catalitzador és una mostra fresca.



Gràfic 3.59a :
 TiO_2 (DP25)

Gràfic 3.59b:
 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1)

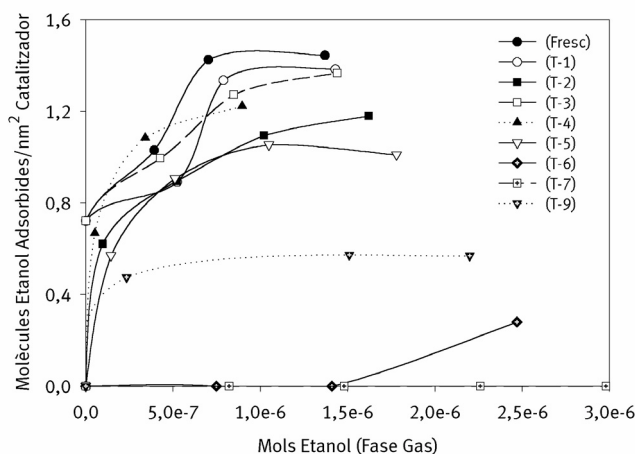


Figura 3.59: Isoterms d'adsorció en obscuritat de l'etanol amb els catalitzadors regenerats amb diferents tractaments (T-i). Condicions experimentals: sistema en recirculació; 10,5mg TiO_2 (DP25) i $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1); 0% HR; Q_R :375 ml/min; T :22°C; $[\text{Etanol}]_{\text{injectat}}$: 118,21 mg/m^3 ; V_{sistema} : 1,067 l.

Segons els dos gràfics de la figura 3.59, en cap ocasió s'aconsegueix una isoterma d'adsorció d'etanol que sigui igual a la corresponent al catalitzador fresc. Per tant, encara que els diferents tractaments tenen l'objectiu de regenerar el catalitzador, pel que fa al comportament que tenen a l'hora d'adsorbir etanol, varia amb el nombre de vegades que és reutilitzat i segons el tipus de tractament de regeneració emprat.

En el cas del TiO_2 (DP25), gràfic 3.59a, s'aprecia que amb el tractament 1 (T-1), s'aconsegueix el mateix nombre de molècules d'etanol adsorbides respecte la mostra de TiO_2 (DP25) fresca, en el moment que el sistema assoleix l'estat estacionari (que correspon a la $[\text{Etanol}]$ injectat: 118 mg/m^3). Aquest resultat indica que amb el T-1 la reducció de llocs d'adsorció detectada en el catalitzador, després de reutilitzar-lo 6 vegades consecutives (taula 3.30), pot eliminar-se fent circular un flux continu d'aire sintètic pel reactor combinant-ho amb la irradiació del catalitzador amb llum UV (T-1). D'altra banda, en els dos catalitzadors es pot observar que després de regenerar-los amb el T-2, disminueix considerablement l'adsorció d'etanol. Ja s'ha esmentat en apartats anteriors que l'aigua competeix amb l'etanol per adsorbir-se sobre el mateixos llocs actius del catalitzador. Probalment la regeneració amb H_2O (T-2) dificulta la posterior adsorció d'etanol en les dues mostres.

Els tractaments de regeneració incrementant la temperatura afecten de manera diferent els dos catalitzadors. El T-5, que implica treballar a la temperatura de 80°C , comporta una significativa reducció del nombre de molècules d'etanol adsorbides en la superfície del TiO_2 (DP25). En canvi, pel sistema híbrid la reducció no és tan dràstica. No obstant, els resultats sí que coincideixen quan els dos catalitzadors són sotmesos a la temperatura de 150°C (T-6), ja que es pot veure (en els dos gràfics de la figura 3.59), que tots dos catalitzadors perden bona part de la seva capacitat per adsorbir etanol en obscuritat. Una possible explicació d'aquest resultat rau en què la temperatura afavoreix la conversió termocatalítica d'alguns intermedis de reacció, que estan adsorbits en la superfície dels catalitzadors a mesura que es van reutilitzant, donant lloc a la formació d'espècies que queden més fortament adsorbides i que poden

desactivar el catalitzador ⁽¹¹⁴⁾.

Finalment, en els tractaments de regeneració en què s'utilitza el H₂O₂ (T-3; T-4; T-7; T-8 i T-9) s'aconsegueix recuperar bona part de la capacitat d'adsorció en obscuritat. Aquest resultat possiblement és deu a l'elevat poder oxidant que té el H₂O₂. En el cas del TiO₂ (DP25) s'observa que amb el T-3 i T-4 s'obté més adsorció d'etanol que amb el tractament realitzat amb H₂O (T-2). S'ha dit que en els tractaments amb temperatura elevada la capacitat d'adsorció d'etanol en el TiO₂ (DP25) es redueix fortament. En el gràfic 3.59a és important observar que amb el T-7 i el T-9 s'aconsegueix recuperar bona part de la capacitat d'adsorció que aquest catalitzador ha perdut amb els tractaments en temperatura. També es pot apreciar que amb el T-8 s'obté una isoterma que indica molt poca adsorció d'etanol, aquest tractament combina el fort poder oxidant del H₂O₂ amb l'efecte de la temperatura (150 °C).

En el cas del sistema híbrid, també s'aprecia un efecte similar a l'observat amb el TiO₂ (DP25) excepte en el T-7 en què no es detecta adsorció d'etanol sobre la superfície del catalitzador. La regeneració d'aquest material a 150 °C (T-6), ha afectat negativament la seva superfície, ja que en el següent tractament, tot i utilitzar H₂O₂ no s'aconsegueix recuperar aquesta capacitat d'adsorció. Per aquest motiu, ja no s'aplica el T-8 que amb el TiO₂ (DP25) s'obté un resultat poc favorable, i s'intenta recuperar part dels llocs actius d'adsorció amb el T-9. Com pot observar-se a la figura 3.59b, amb el darrer tractament (T-9) es recupera major capacitat d'adsorció que amb el T-6.

La següent taula mostra els resultats d'ajustar les isoterms representades en la figura 3.59 al model de BET.

Taula 3.35: Paràmetres de les isoterms d'adsorció en obscuritat de l'etanol pels catalitzadors: TiO_2 (DP25) i $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) després de regenerar-los per diversos tractaments. Model aplicat: equació de BET.

Catalitzadors	μ (molècules _{ads} /nm ²)	Θ	r^2	% Etanol adsorbït
TiO_2 (DP 25) Mostra Nova	1,5	1,0	0,997	54,5
TiO_2 (DP 25) (T-1)	1,2	1,2	0,999	53,9
TiO_2 (DP 25) (T-2)	1,1	1,0	0,998	39,3
TiO_2 (DP 25) (T-3)	1,3	1,0	0,999	50,1
TiO_2 (DP 25) (T-4)	1,2	1,0	0,998	45,4
TiO_2 (DP 25) (T-5)	0,5	1,0	0,995	19,3
TiO_2 (DP 25) (T-6)	0,2	0,6	0,996	4,6
TiO_2 (DP 25) (T-7)	0,6	1,0	0,995	24,0
TiO_2 (DP 25) (T-8)	0,1	1,0	0,980	4,2
TiO_2 (DP 25) (T-9)	0,3	1,0	0,994	10,6
$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) Mostra Nova	1,5	1,0	0,993	50,0
$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) (T-1)	1,4	1,0	0,999	47,9
$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) (T-2)	1,2	1,0	0,995	40,8
$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) (T-3)	1,4	1,0	0,994	47,3
$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) (T-4)	1,1	1,0	0,997	36,9
$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) (T-5)	1,0	1,0	0,997	34,9
$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) (T-6)	0,3	1,0	0,988	9,7
$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) (T-7)	----	---	---	---
$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) (T-9)	0,6	1,0	0,999	19,7

Els resultats de la taula ens indiquen que en tots els casos es forma una monocapa excepte amb el T-6 quan el catalitzador usat és el TiO_2 (DP25). Com ja s'ha dit, sotmetre els catalitzadors a temperatures elevades afecta negativament la capacitat d'adsorció que tenen.

Es requereix un major nombre de molècules d'etanol per a generar una monocapa quan els dos catalitzadors són mostres noves, indicant que en aquestes condicions els catalitzadors tenen un major nombre de llocs d'adsorció disponibles. Exceptuant el T-5 del sistema híbrid, s'observa que tots els

tractaments amb temperatura elevada (T-5, T-6 i T-8) impliquen una reducció de llocs d'adsorció disponibles perquè es requereixen molt poques molècules d'etanol adsorbides per a formar una monocapa. Observant les dades de percentatge d'etanol adsorbit respecte concentració total d'etanol injectat, s'adverteix que a mesura que es van fent nous tractaments de regeneració aquesta capacitat d'adsorció disminueix respecte al percentatge obtingut quan els catalitzadors són mostres noves. No obstant, aquesta disminució en el percentatge d'adsorció depèn molt del tipus de tractament realitzat en el catalitzador. Segons això, a la taula 3.35 es pot veure que els tractaments fets amb temperatura elevada són amb els que s'obté un menor percentatge d'etanol adsorbit.

S'ha demostrat a l'apartat ii) que els dos catalitzadors es desactiven gradualment a mesura que es reutilitzen per a oxidar fotocatalíticament l'etanol. Després de cada tractament de regeneració s'ha avaluat la capacitat fotocatalítica de les dues mostres. A fi de mesurar quin grau d'activitat fotocatalítica ha estat recuperat, segons el tractament, s'ha reutilitzat el catalitzador regenerat diverses vegades consecutives per a determinar les constants de velocitat de l'etanol (k_1) i de l'acetaldehid (k_2). El càlcul d'aquestes constants ens permet observar si és possible assolir el mateix grau d'activitat que té el catalitzador quan és una mostra nova, segons el tractament realitzat. D'altra banda, després d'un tractament de regeneració es reutilitzen diferents vegades els catalitzadors a fi d'observar si l'activitat fotocatalítica recuperada, amb un tractament concret, es manté o també disminueix a mesura que es reutilitza.

Per tal de poder avaluar el grau d'activitat fotocatalítica recuperat en cada tractament de regeneració realitzat, s'ha aplicat la següent fórmula [3.23]:

$$\% \text{ Activitat recuperada} = \frac{k_i \text{ regenerat} - k_i \text{ desactivat}}{k_i \text{ fresc} - k_i \text{ desactivat}} \times 100 \quad [3.23]$$

on $k_i \text{ fresc}$; $k_i \text{ desactivat}$ i $k_i \text{ regenerat}$ corresponen respectivament a les constants de velocitat de l'etanol o l'acetaldehid quan el catalitzador s'utilitza per primera vegada; quan el catalitzador ha estat reutilitzat i quan s'utilitza per primera vegada

després d'un tractament de regeneració.

La figura 3.60 conté dos gràfics on es troben representades les constants de velocitat de l'etanol (k_1) determinades pel TiO_2 (DP25) (gràfic 3.60a) i $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) (gràfic 3.60b) a mesura que es van reutilitzant o després d'un tractament de regeneració.

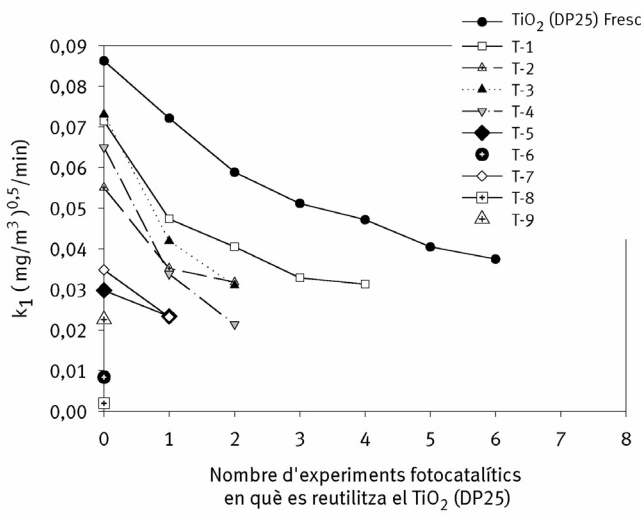


Figura 3.60a:
 TiO_2 (DP25)

Figura 3.60b:
 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1)

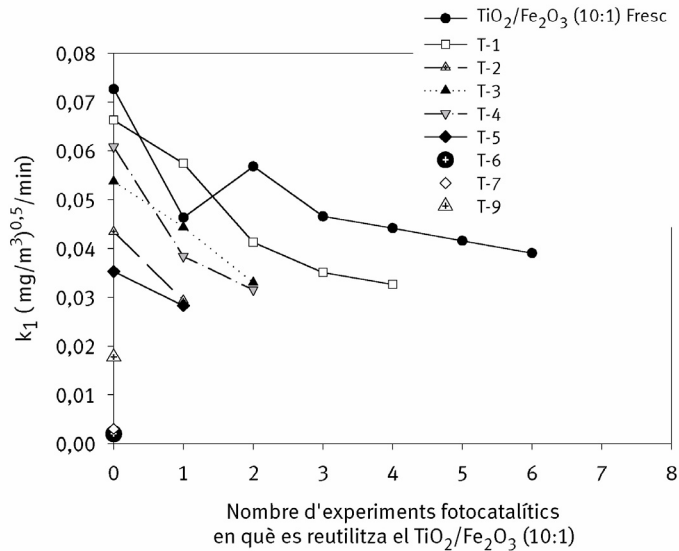


Figura 3.60: Constants de velocitat d'oxidació de l'etanol a mesura que es reutilitzen i es regeneren els catalitzadors. Condicions experimentals: sistema en recirculació; 10,5mg TiO_2 (DP25) i $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1); 0% HR; Q_R : 375 ml/min; T : 22°C; $[\text{Etanol}]_{\text{injectat}}$: 118,21 mg/m^3 .

Tenint en compte que sempre s'utilitzen els mateixos catalitzadors, s'observa que la desactivació de les dues mostres continua persistint malgrat sotmetre-les a diferents tractaments de regeneració. És important apreciar que en la major part dels tractaments de regeneració es recupera una part de l'activitat fotocatalítica que el catalitzador ha perdut en la sèrie d'experiments de reutilització, anterior a cada tractament de regeneració.

La següent taula mostra la constant de velocitat de l'etanol (k_1) obtinguda pels dos catalitzadors quan les mostres són fresques i quan s'utilitzen per primera vegada després d'un tractament de regeneració.

Taula 3.36 Constants de velocitat de reacció de l'etanol (k_1) obtingudes en regenerar el TiO_2 (DP25) i el TiO_2/Fe_2O_3 (10:1) després d'haver-los reutilitzat diverses vegades consecutives. Model aplicat: cinètica ordre 1/2.

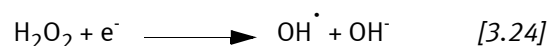
Catalitzadors	Ordre 1/2: k_1 ((mg/m ³) ^{0,5} /min)	r^2	Nombre vegades reutilitzat prèviament
TiO_2 (DP 25) Fresc	8,6 E-2 ($\pm 1,2$ E-2)	0,996	0
TiO_2 (DP 25) (T-1)	7,1 E-2 ($\pm 1,5$ E-2)	0,994	7
TiO_2 (DP 25) (T-2)	5,5 E-2 ($\pm 3,8$ E-3)	0,998	12
TiO_2 (DP 25) (T-3)	7,3 E-2 ($\pm 1,2$ E-2)	0,994	15
TiO_2 (DP 25) (T-4)	6,5 E-2 ($\pm 5,9$ E-3)	0,998	18
TiO_2 (DP 25) (T-5)	2,9 E-2 ($\pm 1,9$ E-4)	0,998	21
TiO_2 (DP 25) (T-6)	8,4 E-3 ($\pm 8,0$ E-4)	0,993	23
TiO_2 (DP 25) (T-7)	3,5 E-2 ($\pm 2,3$ E-4)	0,998	24
TiO_2 (DP 25) (T-8)	1,9 E-3 ($\pm 3,0$ E-4)	0,992	26
TiO_2 (DP 25) (T-9)	2,3 E-2 ($\pm 2,6$ E-3)	0,996	27
TiO_2/Fe_2O_3 Fresc	7,3 E-2 ($\pm 7,8$ E-3)	0,997	0
TiO_2/Fe_2O_3 (T-1)	6,6 E-2 ($\pm 8,6$ E-3)	0,997	7
TiO_2/Fe_2O_3 (T-2)	4,3 E-2 ($\pm 3,1$ E-3)	0,998	12
TiO_2/Fe_2O_3 (T-3)	5,3 E-2 ($\pm 8,4$ E-3)	0,994	14
TiO_2/Fe_2O_3 (T-4)	6,1 E-2 ($\pm 1,0$ E-2)	0,992	17
TiO_2/Fe_2O_3 (T-5)	3,5 E-2 ($\pm 1,6$ E-3)	0,998	20
TiO_2/Fe_2O_3 (T-6)	2,0 E-2 ($\pm 2,0$ E-3)	0,995	22
TiO_2/Fe_2O_3 (T-7)	3,1 E-3 ($\pm 7,0$ E-4)	0,980	23
TiO_2/Fe_2O_3 (T-9)	1,7 E-2 ($\pm 8,0$ E-4)	0,998	24

Avaluant els resultats obtinguts en la figura 3.60 i la taula 3.36 es determina que en qualsevol tractament de regeneració no s'aconsegueix recuperar mai (en els condicions probades) el 100% d'activitat que els catalitzadors posseeixen inicialment. Així i tot, els gràfics de la figura 3.60 permeten apreciar que després de reutilitzar consecutivament els catalitzadors, amb qualsevol tractament de regeneració es pot lograr recuperar una part de l'activitat perduda, excepte pels tractaments T-6 i T-8. Aquests dos tractaments són els únics en què els catalitzadors s'intenten regenerar a la temperatura de 150⁰C. No obstant, són dos tractaments que afecten negativament a les dues mostres, especialment al sistema híbrid. Possiblement l'efecte advers de treballar en aquesta temperatura es pot justificar amb el treball de Falconer et al. ⁽¹¹⁴⁾ on conclouen que en l'oxidació fotocatalítica de l'acetaldehid a temperatures elevades (al voltant de 90⁰C), aquesta espècie es descomposa o reacciona amb el TiO₂ donant lloc a la formació d'espècies difícils d'oxidar i que en dipositar-se sobre la superfície del catalitzador acaben desactivant-lo ^(114, 122). Per altra part, al sotmetre els catalitzadors a 150⁰C és molt possible que tingui lloc una deshidratació de les mostres. Per poca que sigui la presència de molècules d'aigua adsorbides en els catalitzadors, aquesta és necessària per mantenir els grups -OH superficials que permetran la formació de radicals OH[·]. Diversos autors han demostrat que l'absència d'aigua durant un procés de fotocatalisi en fase gas fa que el catalitzador es desactivi més fàcilment ^(29, 39, 125, 130).

Tot i demostrar que l'adsorció de l'etanol sobre la superfície del catalitzador és molt important per assolir una ràpida oxidació fotocatalítica d'aquest compost, si es compara el percentatge total d'etanol adsorbit en obscuritat (taula 3.35) amb les constants de velocitat (taula 3.36) s'observa que la capacitat d'adsorció i la capacitat fotocatalítica de les dues mostres disminueix en incrementar-se el nombre de vegades que són reutilitzades. Ara bé, en el cas del TiO₂ (DP25), cal destacar que el percentatge d'etanol adsorbit en obscuritat quan la mostra és nova, i amb el T-1, és molt similar, però en determinar el grau de desactivació (gràfic 3.60a), l'activitat del catalitzador decau més ràpidament quan es reutilitza el catalitzador després del T-1 que quan es reutilitza la mostra fresca. A més, la k_1

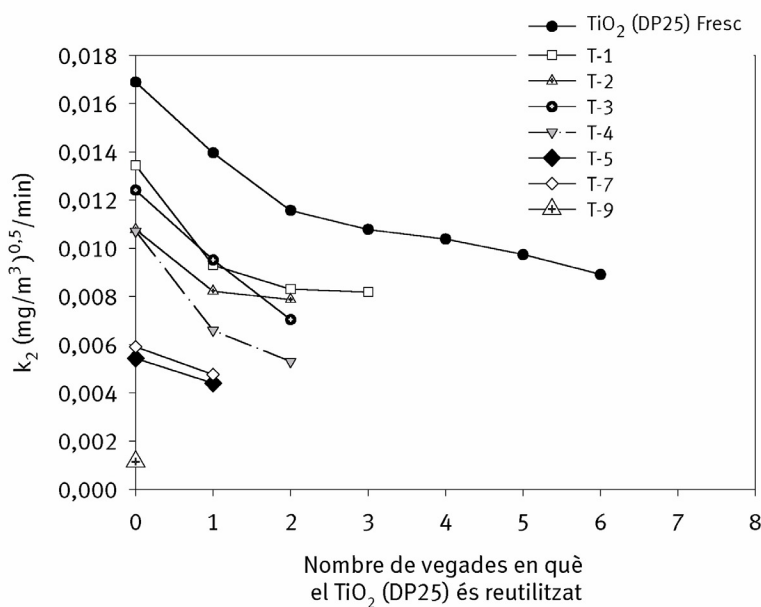
que s'obté en el T-1 és menor que l'obtinguda amb la mostra fresca, per tant, hi ha una clara tendència en la reactivitat del sistema cap a la completa passivació, independentment del nombre de tractaments de regeneració que es facin.

És important destacar que en els dos catalitzadors s'ha obtingut una recuperació significativa de l'activitat perduda, respecte al tractament previ, quan la regeneració es fa amb H_2O_2 i a temperatura ambient (T-3, T-4, T-7 i T-9). L'addició de H_2O_2 en solucions aquoses accelera l'oxidació fotocatalítica de compostos orgànics dissolts, bàsicament perquè el H_2O_2 atrapa els electrons de la banda de conducció donant lloc a la formació de radicals hidroxil, els quals són molt oxidants ^(46,128):



Alguns autors han probat de regenerar catalitzadors utilitzant el H_2O_2 . Alberici et al. ⁽¹²⁹⁾ observen com la degradació fotocatalítica del toluè desactiva el TiO_2 , el qual s'aconsegueix regenerar, netejant-ne la superfície amb una solució de H_2O_2 al mateix temps que és il·luminat. Després d'aquest tractament s'aconsegueix regenerar totalment el catalitzador. Vorontsov et al. ⁽¹²⁸⁾ també aconseguen una reactivació parcial del TiO_2 i una millora de la reacció fotocatalítica del sulfur de dietil afegint H_2O_2 al flux gasós.

Respecte a l'acetaldehid, també s'ha estudiat com es veu afectada la seva cinètica a mesura que els dos catalitzadors es van desactivant. En la figura 3.61 es representen les constants de velocitat d'oxidació de l'acetaldehid (k_2) un cop ha desaparegut l'etanol en fase gas que és quan es comença a detectar l'oxidació d'acetaldehid, en funció del nombre de vegades en què és reutilitzat el catalitzador.



Gràfic 3.61a:
 TiO_2 (DP25)

Gràfic 3.61b:
 TiO_2/Fe_2O_3 (10:1)

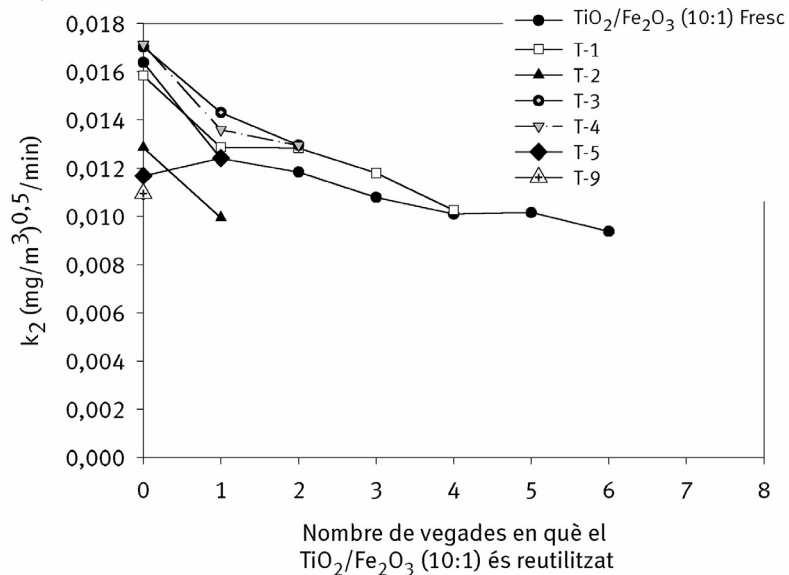


Figura 3.61: Constants de velocitat d'oxidació de l'acetaldehid a partir de l'oxidació fotocatalítica de l'etanol. Condicions experimentals: sistema en recirculació; 10,5mg TiO_2 (DP25) i TiO_2/Fe_2O_3 (10:1); 0% HR; Q_R : 375 ml/min; T : 22°C; $[Etanol]_{injeat}$: 118,21 mg/m³.

Dels resultats representats a la figura 3.61, el que primerament s'observa és que els valors de les constants cinètiques de l'acetaldehid són inferiors a les corresponents a la degradació de l'etanol. Per altra part, també s'observa que els catalitzadors es van desactivant, és a dir, la pèrdua de llocs actius que pateixen afecta tant a la cinètica d'oxidació de l'etanol com la del seu intermedi. Tot i això, alguns tractaments de regeneració sembla que tenen un efecte més positiu en l'acetaldehid que en el seu precursor, l'etanol. En aquest sentit, observant el gràfic 3.61a, s'aprecia amb el T-1 que, malgrat no regenerar al 100 % el TiO_2 (DP25), a mesura que és reutilitzat la pèrdua d'activitat fotocatalítica, comparada amb la mostra fresca reutilitzada diverses vegades, és cada cop menor (gràfic 3.60a). D'altra banda, el T-2, que és realitzat amb H_2O , tal com succeeix amb l'etanol, és un tipus de tractament que no permet recuperar part de l'activitat perduda en els experiments anteriors.

També s'observa que els tractaments de regeneració amb H_2O_2 afavoreixen la posterior cinètica d'oxidació de l'acetaldehid. Són especialment significatius els tractaments T-3 i T-4 realitzats amb el sistema híbrid, ja que segons el gràfic 3.61b, s'obtenen constants cinètiques, k_2 , superiors a l'experiment en què el catalitzador és una mostra fresca. Possiblement això sigui degut a què la presència del H_2O_2 , amb fort caràcter oxidant, elimina la major part de les impureses dipositades sobre la superfície del $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) que poden inhibir l'oxidació de l'acetaldehid. Tenint en compte que quan s'observa la generació d'acetaldehid, vol dir que la velocitat en què s'oxida és inferior a la que es genera fins assolir el màxim en fase gas, és factible pensar que en utilitzar per primera vegada el sistema híbrid, en el moment que s'inicia l'oxidació de l'acetaldehid ja s'han depositat altres intermedis que impedeixen obtenir un bon rendiment de l'oxidació fotocatalítica de l'acetaldehid.

Cal assenyalar que després de sotmetre els catalitzadors reutilitzats, al tractament T-6, en cap cas s'observa degradació fotocatalítica de l'acetaldehid. Això demostra que sotmetre els dos catalitzadors a temperatures elevades genera efectes adversos que ja han estat explicats. En el cas del $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1), és important destacar que després de no poder detectar oxidació d'acetaldehid amb el

tractaments T-6 i T-7, quan el catalitzador és sotmès a un tractament més dràstic, T-9, en el qual el sistema híbrid és empapat d'H₂O₂, s'obté una significativa recuperació de la seva activitat per oxidar l'acetaldehid.

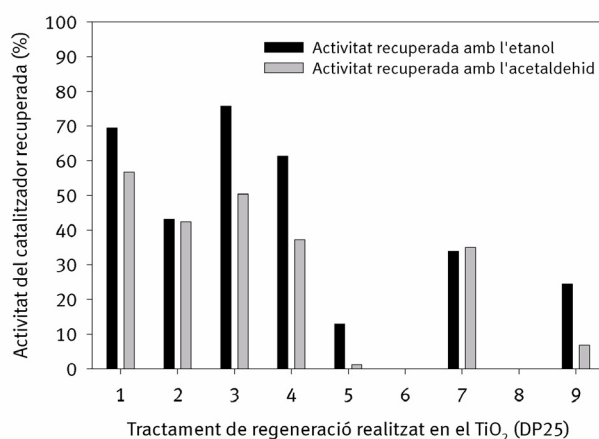
En la taula 3.37, es mostren els valors de k_2 obtinguts de les dades experimentals dels diversos tractaments de regeneració en què s'han sotmès els dos catalitzadors.

Taula 3.37 Constants de velocitat de reacció de l'acetaldehid (k_2) obtingudes en regenerar el TiO₂ (DP25) i el TiO₂/Fe₂O₃ (10:1) després d'haver-los reutilitzat diverses vegades consecutives. Model aplicat: cinètica ordre 1/2.

Catalitzadors	Ordre 1/2: $k_2 ((\text{mg}/\text{m}^3)^{0,5}/\text{min})$	r^2	Nombre vegades reutilitzat prèviament
TiO ₂ (DP 25) Fresc	1,7 E-2 ($\pm 1,0$ E-3)	0,998	0
TiO ₂ (DP 25) (T-1)	1,3 E-2 ($\pm 7,0$ E-4)	0,998	7
TiO ₂ (DP 25) (T-2)	1,1 E-2 ($\pm 4,0$ E-4)	0,998	12
TiO ₂ (DP 25) (T-3)	1,2 E-2 ($\pm 6,0$ E-4)	0,999	15
TiO ₂ (DP 25) (T-4)	1,1 E-2 ($\pm 3,0$ E-4)	0,999	18
TiO ₂ (DP 25) (T-5)	5,4 E-3 ($\pm 4,0$ E-4)	0,998	21
TiO ₂ (DP 25) (T-6)	----	----	23
TiO ₂ (DP 25) (T-7)	5,9 E-3 ($\pm 3,0$ E-4)	0,998	24
TiO ₂ (DP 25) (T-8)	----	----	26
TiO ₂ (DP 25) (T-9)	1,1 E-3 ($\pm 2,0$ E-4)	0,993	27
TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ Fresc	1,6 E-2 ($\pm 1,0$ E-3)	0,998	0
TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ (T-1)	1,5 E-2 ($\pm 1,7$ E-3)	0,996	7
TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ (T-2)	1,3 E-2 ($\pm 6,0$ E-4)	0,999	12
TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ (T-3)	1,7 E-2 ($\pm 1,2$ E-3)	0,998	14
TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ (T-4)	1,7 E-2 ($\pm 1,4$ E-3)	0,997	17
TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ (T-5)	1,2 E-2 ($\pm 9,6$ E-4)	0,997	20
TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ (T-6)	----	----	----
TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ (T-7)	----	----	----
TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ (T-9)	1,1 E-2 ($\pm 1,0$ E-4)	0,997	24

Comparant els resultats de la taula 3.36, amb els de la taula 3.37, s'aprecia que la desactivació dels dos catalitzadors afecta molt més la cinètica de l'etanol que la del seu intermedi.

Un cop obtingudes les constants de velocitat d'oxidació de l'etanol i l'acetaldehid quan el catalitzador és fresc ($k_{i \text{ fresc}}$); quan s'utilitza per primera vegada després d'un nou tractament de regeneració ($k_{i \text{ regenerat}}$) i quan s'utilitza per darrera vegada abans d'un nou tractament de regeneració ($k_{i \text{ desactivat}}$), s'ha aplicat l'equació [3.23] per calcular el grau d'activitat recuperat, de cada mostra, segons els diversos tractaments de regeneració usats. La figura 3.62 mostra el percentatge d'activitat recuperada en cada cas.



Gràfic 3.62a:
TiO₂ (DP25)

Gràfic 3.62b:
TiO₂/Fe₂O₃ (10:1)

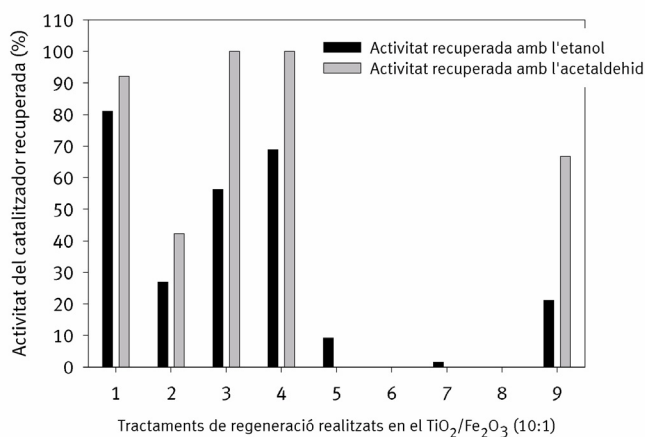


Figura 3.62: Percentatge d'activitat recuperada pel TiO₂ (DP25) i pel TiO₂/Fe₂O₃ (10:1) després de cada un dels tractaments de regeneració estudiats (T-i).

La primera observació que s'extreu de comparar els dos gràfics de la figura 3.62 és que per un mateix tractament de regeneració, l'activitat fotocatalítica recuperada és diferent per l'etanol i l'acetaldehid. Tenint en compte que l'acetaldehid detectat prové de la degradació fotocatalítica de l'etanol, en principi s'hauria d'esperar que un tractament de regeneració afectés de la mateixa manera la cinètica de reacció dels dos compostos. Un estudi elaborat per Muggli et al.⁽⁵⁵⁾ demostra que sobre la superfície del TiO_2 (DP25), existeixen alguns llocs superficials que només són disponibles per l'adsorció de l'acetaldehid però no per l'etanol, però hi ha altres llocs que permeten l'adsorció d'etanol però no la del seu intermedi, i també observen la presència d'alguns llocs de la superfície del catalitzador on s'estableix una competència entre l'etanol i l'acetaldehid per ser adsorbits. Segons aquests autors, l'absència d'un àtom d'hidrogen disponible en l'acetaldehid per a formar un enllaç d'hidrogen amb el TiO_2 , provoca que aquesta espècie no pugui adsorbir-se en una sèrie de llocs superficials en què l'etanol sí pot fer-ho. Aquest estudi, fet per Muggli et al.⁽⁵⁵⁾, podria justificar per què per una mateixa reacció, i un mateix catalitzador i tractament de regeneració, el percentatge d'activitat recuperat és diferent per l'etanol i l'acetaldehid.

Analitzant el gràfic 3.62a, corresponent a l'activitat recuperada amb el TiO_2 (DP25), s'observa que en cap tractament s'assoleix el 100% d'activitat recuperada. Els resultats assolits amb el T-1 coincideixen amb l'estudi elaborat per Peral et al.⁽⁸⁾, en què la combinació d'aire net i irradiació UV només permeten recuperar parcialment l'activitat del TiO_2 (DP25), indicant la presència d'espècies a la superfície difícils d'eliminar amb aquest tipus de tractament. Exceptuant el T-7, en la resta de casos el grau de regeneració del TiO_2 (DP25) és veu més afavorit amb la reacció fotocatalítica de l'etanol que de l'acetaldehid.

Tenint en compte que cada nou tractament suposa un major nombre de vegades en què el catalitzador és reutilitzat, és possible atribuir que l'efecte de regeneració d'un nou tractament és cada cop menor perquè el catalitzador està més desactivat. Això comporta plantejar-se quantes vegades es pot sotmetre un catalitzador a un tractament de regeneració, abans que l'alteració de les propietats fotocatalítiques del mateix esdevinguin suficientment importants com

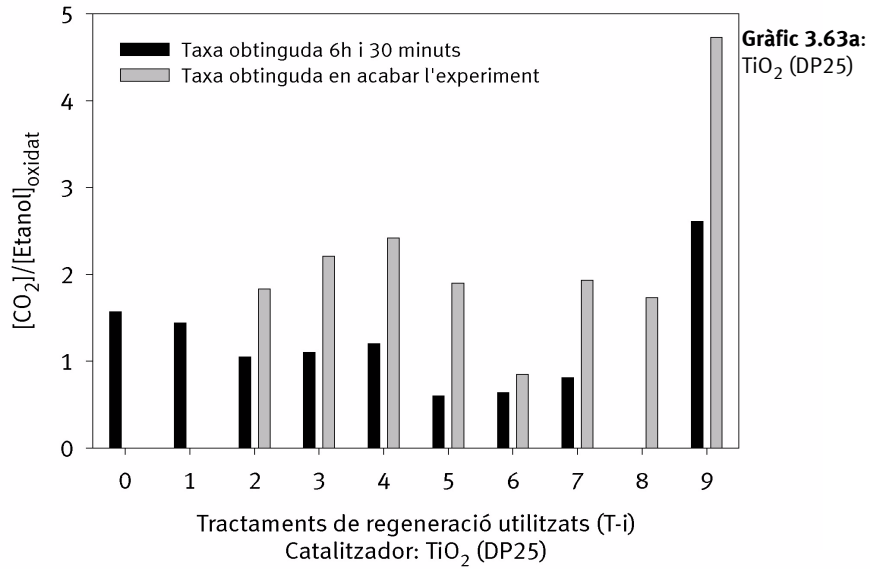
per no obtenir cap efecte beneficiós d'un nou tractament de regeneració.

Com ja s'ha dit a l'avaluar les constants de velocitat de l'etanol i l'acetaldehid, els tractaments en què els dos catalitzadors se sotmeten a temperatures elevades, veuen afectades negativament la seva activitat fotocatalítica. En canvi, es pot recuperar bona part de l'activitat perduda mitjançant els tractaments on s'utilitza el H_2O_2 .

Referent al gràfic 3.62b, corresponent al TiO_2/Fe_2O_3 (10:1), s'obté una situació oposada a la del TiO_2 (DP25). Per una part, amb qualsevol tractament el sistema híbrid recupera més activitat fotocatalítica per l'acetaldehid que per l'etanol, excepte els casos T-5 i T-7. Altre cop, amb el T-1 s'obté una bona regeneració del catalitzador, però la ràpida desactivació que s'observa en els gràfics 3.60b i 3.61b, al reutilitzar el catalitzador després del T-1, implica considerar que la desactivació que està patint el sistema híbrid, a mesura que es reutilitza, és prou important com per què no pugui ser eliminada només fent circular una flux d'aire sintètic pel reactor al mateix temps que s'il·lumina el catalitzador. Un aspecte que cal remarcar d'aquest gràfic és que els tractaments amb H_2O_2 permeten recuperar el 100% d'activitat fotocatalítica quan la substància que s'oxida és l'acetaldehid (T-3 i T-4). Aquest resultat indica que possiblement l'oxidació de l'acetaldehid té lloc quan aquest es troba adsorbit en llocs superficials diferents que l'etanol. I que els llocs superficials on s'adsorbeix l'acetaldehid poden ser regenerats amb més facilitat que altres.

Comparant els dos catalitzadors, sembla ser que el sistema híbrid es desactiva més lentament que el TiO_2 (DP25). Recordant que el paper del $\gamma-Fe_2O_3$ és d'adsorbent, cal considerar la possibilitat que els dipòsits de carboni i altres espècies responsables de desactivar els dos catalitzadors, s'adsorbeixin preferentment en el $\gamma-Fe_2O_3$ deixant lliures els llocs actius del TiO_2 (DP25) per a la fotocatalisi de l'etanol.

Finalment, per acabar d'avaluar el comportament fotocatalític dels dos catalitzadors en funció del tractament de regeneració, s'ha calculat la taxa de fotomineralització de l'etanol assolida 6 h i 30 minuts després d'iniciar la fotocatalisi i al final de cada experiment. Només s'ha considerat el primer experiment realitzat després d'un tractament de regeneració. Els resultats es mostren en la figura 3.63.



Gràfic 3.63b:
TiO₂/Fe₂O₃ (10:1)

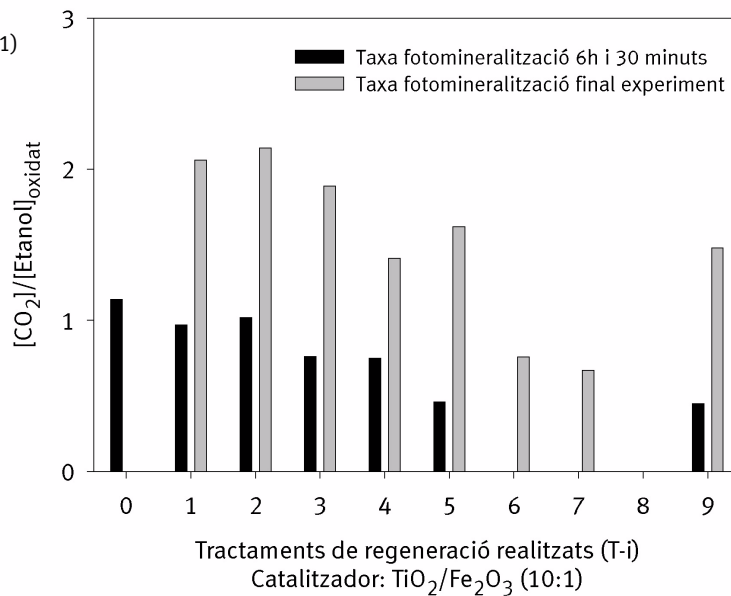


Figura 3.63: Taxa de fotomineralització de l'etanol a mesura que es van regenerant els catalitzadors. Condicions experimentals: 10,5 mg TiO₂ i TiO₂/Fe₂O₃ (10:1); T:22 °C; irradiació làmpada de Hg de mitja pressió; [Etanol]_{injectat}: 118 mg/m³; HR: 0%; sistema en recirculació i Q_R=375 ml/min.

En el gràfic 3.63a s'observa que excepte per la mostra T-9, en els restants experiments no s'assoleix la total fotomineralització de l'etanol a 6h i 30 minuts després d'iniciar la fotocatalisi. El tractament de regeneració T-9 és el més dràstic de tots, ja que empapant el catalitzador amb el H_2O_2 es pretén que aquest oxidi les substàncies responsables de desactivar el TiO_2 (DP25). Tal com s'observa en aquest gràfic, T-9 és l'únic de tots els tractaments de regeneració, que en el termini de 6h i 30 minuts, s'aconsegueix una taxa de fotomineralització superior a 2. Aquest resultat indica que es mineralitzen altres espècies apart de l'etanol injectat en fase gas. Per altra part, les taxes de fotomineralització avaluades en acabar cada un dels experiments mostren que únicament s'assoleix la fotomineralització de l'etanol i d'altres espècies presents en la superfície del catalitzador quan els tractaments de regeneració s'han realitzat a temperatura ambient i amb presència del H_2O_2 .

Respecte al gràfic 3.63b, corresponent al TiO_2/Fe_2O_3 (10:1), es demostra que només s'assoleix la fotomineralització total de l'etanol en els experiments en què el catalitzador ha estat regenerat amb el tractament T-1 i T-2. No obstant, aquest catalitzador, després d'un nou tractament de regeneració, es desactiva més lentament i recupera més activitat fotocatalítica que el TiO_2 (DP25). Per tant, això indica que els responsables de desactivar el catalitzador possiblement queden adsorbits en el Fe_2O_3 .

Un cop acabat aquest estudi de regeneració de catalitzadors, es va fer una extracció dels possibles compostos orgànics que queden adsorbits i que són susceptibles de desactivar-los. Per aconseguir identificar aquestes espècies, un cop acabat l'estudi es va posar la mostra de TiO_2 (DP25) en un bial hermèticament tancat i amb 200 μ l d'aigua MilliQ. Durant 24 hores es va estar mesclant el catalitzador amb l'aigua amb l'objectiu d'aconseguir transferir les possibles substàncies adsorbides en la superfície del catalitzador cap al medi aquós. Posteriorment, amb la cromatografia de gasos acoplada a un espectròmetre de masses es va analitzar els 200 μ l d'aigua MilliQ. Aquesta anàlisi ens va permetre identificar la presència d'acid acètic en la superfície del catalitzador.

La següent figura mostra dos espectres: un correspon al blanc que és una mostra d'aigua MilliQ obtinguda de mesclar-la amb TiO_2 (DP25) sense haver estat utilitzat i l'altre és la mostra obtinguda en acabar aquest estudi de regeneració del TiO_2 (DP25).

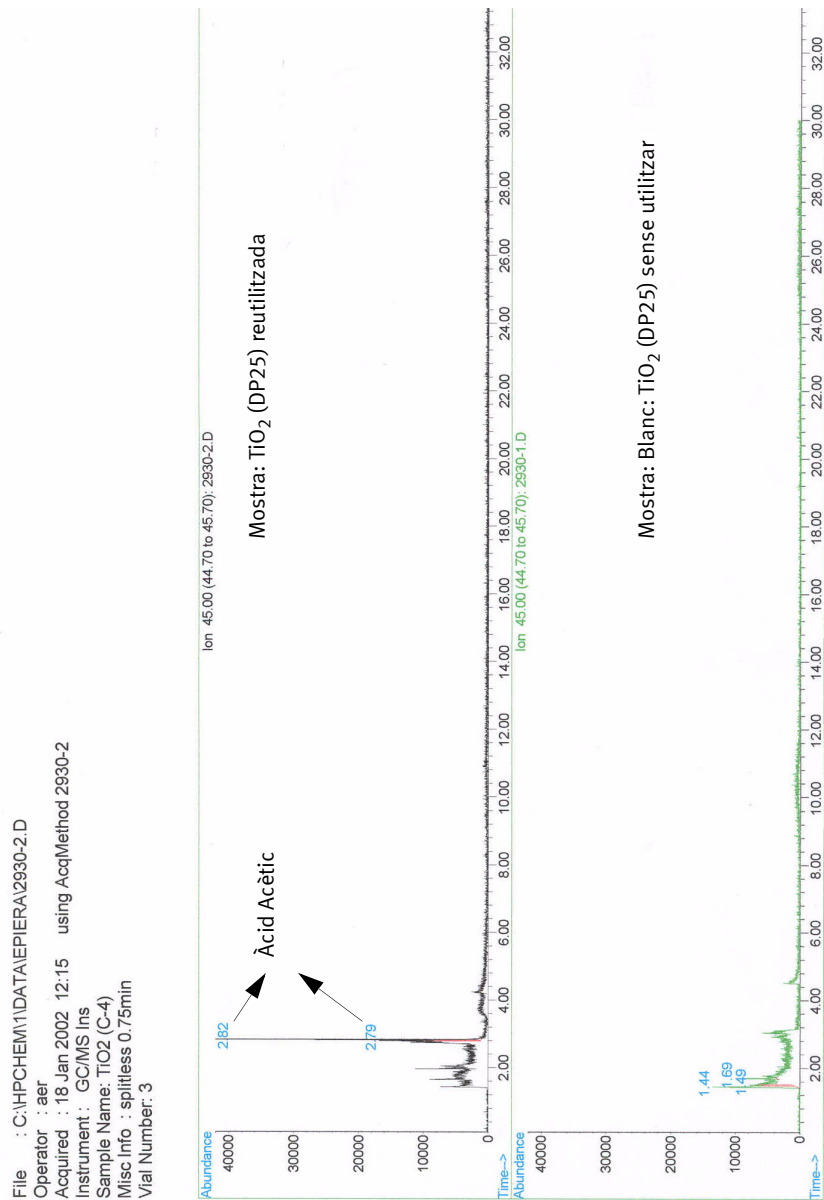


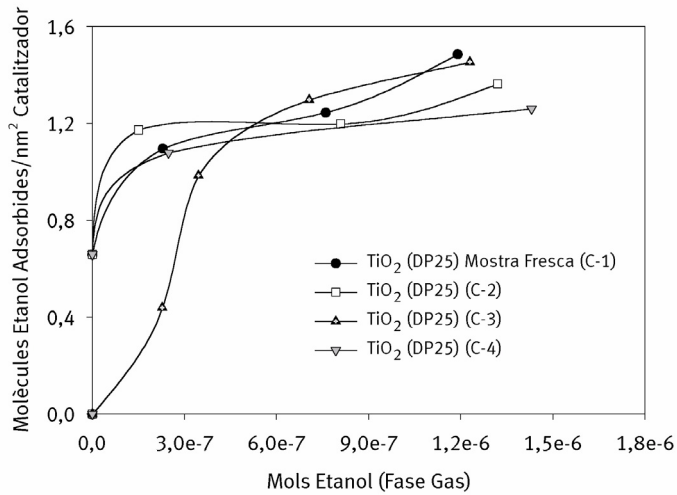
Figura 3.64: Espectres obtinguts per CG-MS d'una mostra de TiO_2 (DP25) sense utilitzar (Blanc) i de la mostra de TiO_2 (DP25) obtinguda després de reutilitzar-la i regenerar-la diverses vegades.

iv) Manteniment de les propietats fotocatalítiques

A l'apartat anterior, s'ha observat que es pot recuperar part de l'activitat fotocatalítica perduda quan la regeneració es realitza a temperatura ambient i amb presència de H_2O_2 . En aquest apartat es realitza un estudi per a determinar si és possible mantenir l'activitat dels dos catalitzadors, TiO_2 (DP25) i TiO_2/Fe_2O_3 (10:1), al llarg del temps, mitjançant un cicle d'experiments que consisteix en regenerar el catalitzador tan bon punt s'ha acabat d'utilitzar per a degradar fotocatalíticament l'etanol.

El tractament de regeneració emprat és el T-4, en el qual s'ha fet circular durant 24 h i a temperatura ambient, 1030 mg/m^3 de H_2O_2 pel sistema en recirculació al mateix temps que el catalitzador és il·luminat amb llum UV. Posteriorment, abans d'iniciar un nou experiment de fotocatalàlisi, es fa circular una flux d'aire sinètic pel reactor il·luminat amb llum UV durant 12 h i amb el sistema en continu. Acabat aquest tractament s'inicia un nou experiment de fotocatalàlisi per estudiar el grau de desactivació dels dos catalitzadors. Aquest procediment s'ha repetit cinc vegades consecutives. Cada experiment de fotocatalàlisi acompanyat de la seva regeneració s'anomena cicle.

Abans d'iniciar la fotocatalàlisi de l'etanol, com sempre, s'ha elaborat la isoterma d'adsorció en obscuritat de l'etanol sobre la superfície del TiO_2 (DP25) i del sistema TiO_2/Fe_2O_3 (10:1). La figura 3.65 permet observar la forma de les isotermes que s'obtenen a mesura que els dos catalitzadors se sotmeten a 4 cicles, cada un dels quals consisteix en utilitzar el catalitzador per oxidar fotocatalíticament l'etanol i un cop acabada la reacció iniciar-ne la regeneració amb el T-4 (veure taula 3.34).



Gràfic 3.65b:
 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1)

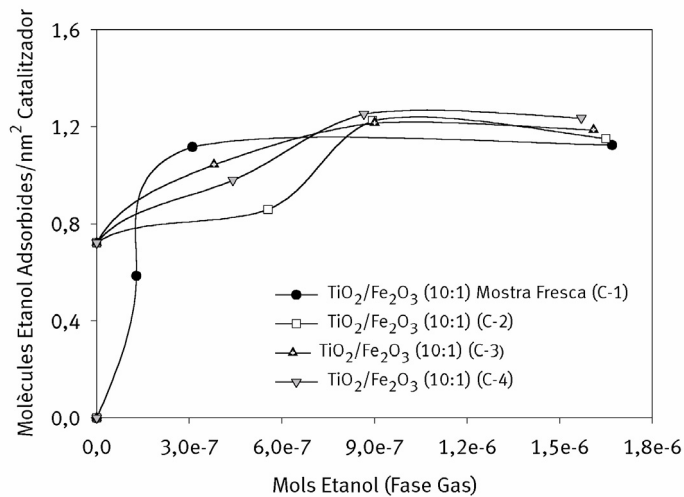


Figura 3.65: *Isoterms d'adsorció en obscuritat de l'etanol amb els catalitzadors sotmesos a un cicle de desactivació-regeneració (C-i). Condicions experimentals: sistema en recirculació; 10,8 mg TiO_2 (DP25) i $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1); 0% HR; Q_R : 375 ml/min; T : 22°C; $[\text{Etanol}]_{\text{injectat}}$: 118,21 mg/m³.*

Comparant els resultats representats en la figura 3.65 amb els de la figura 3.54, que correspon a les diferents isoterms d'adsorció d'etanol quan es reutilitzen els dos catalitzadors consecutivament, podem dir que el fet de regenerar el TiO_2 (DP25) i el $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ immediatament després de la seva utilització, permet que al finalitzar les isoterms, el nombre de molècules d'etanol adsorbides per nm^2 de catalitzador sigui un valor molt proper a l'obtingut quan els dos catalitzadors són mostres

fresques. Per tant, encara que les isoterms van canviant de forma a mesura que es reutilitzen (C-i), al regenerar-les, en acabar un experiment de fotocatalisi, sembla ser que afavoreix positivament el fet d'evitar la pèrdua de llocs actius sobre la superfície dels catalitzadors.

La taula següent mostra els resultats d'ajustar les dades experimentals de les isoterms al model de BET.

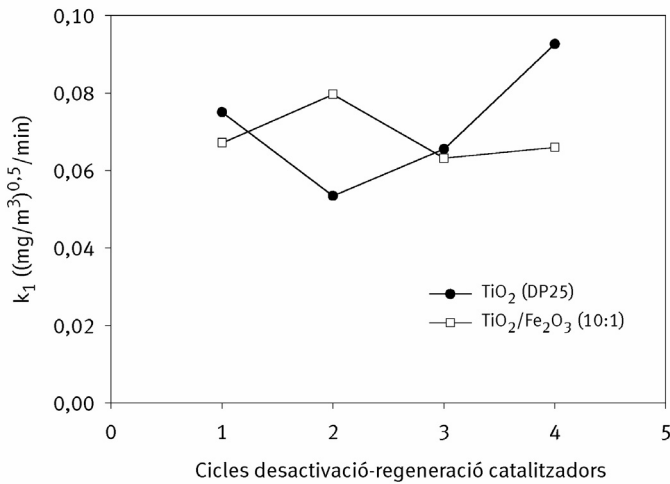
Taula 3.38: Paràmetres de les isoterms d'adsorció en obscuritat de l'etanol pels catalitzadors: TiO_2 (DP25) i TiO_2/Fe_2O_3 (10:1) després de regenerar-los en acabar un experiment de fotocatalisi (C-i). Model aplicat: equació de BET.

Catalitzadors	μ (molècules _{ads} /nm ²)	Θ	r^2	% Etanol adsorbit
TiO_2 (DP 25) Mostra Nova (C-1)	1,4	1,0	0,993	56,4
TiO_2 (DP 25) (C-2)	1,3	1,0	0,997	51,7
TiO_2 (DP 25) (C-3)	1,4	1,0	0,997	55,2
TiO_2 (DP 25) (C-4)	1,3	1,0	0,998	47,8
TiO_2/Fe_2O_3 (10:1) Mostra Nova (C-1)	1,2	1,0	0,994	38,9
TiO_2/Fe_2O_3 (10:1) (C-2)	1,2	1,0	0,991	39,8
TiO_2/Fe_2O_3 (10:1) (C-3)	1,2	1,0	0,999	41,1
TiO_2/Fe_2O_3 (10:1) (C-4)	1,3	1,0	0,997	42,8

Els resultats d'aquesta taula confirmen les dades experimentals observades en la figura 3.65. Encara que els dos catalitzadors són reutilitzats 4 vegades, el nombre de molècules adsorbides per a generar una monocapa (μ) i la capacitat d'adsorció d'etanol (% etanol adsorbit) es manté força constant. Això és degut al fet que, entre cada reutilització de catalitzador, té lloc un tractament de regeneració amb el que es pretén evitar la desactivació parcial o total del catalitzador.

A continuació es mostra quin efecte té aplicar aquests cicles de desactivació i regeneració consecutiva dels dos catalitzadors, en la seva activitat fotocatalítica.

La figura 3.66 correspon als resultats d'ajustar les dades de fotocatalisi, obtingudes pels dos catalitzadors, a l'ordre cinètic 1/2.



Gràfic 3.66a:
Cinètica Etanol

Gràfic 3.66b:
Cinètica Acetaldehid

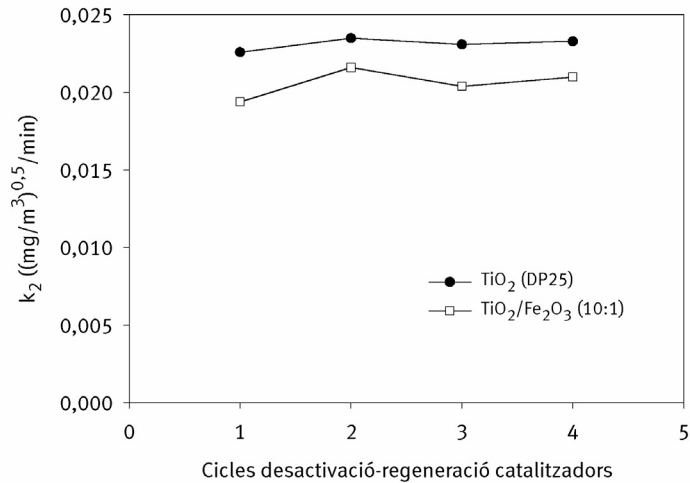


Figura 3.66: Constants de velocitat d'oxidació de l'etanol i l'acetaldehid. Condicions experimentals: sistema en recirculació; 10,8 mg TiO₂ (DP25) i TiO₂/Fe₂O₃ (10:1); 0% HR; Q_R:375 ml/min; T:22^oC; [Etanol]_{injectat}: 118,21 mg/m³.

A diferència del què s'ha estat observant al llarg del punt 3.4.4, els dos gràfics de la figura 3.66 ens indiquen que és possible mantenir actiu el TiO₂ (DP25) i el sistema híbrid, TiO₂/Fe₂O₃ (10:1), si en lloc de reutilitzar-los consecutivament se sotmeten a un cicle de desactivació-regeneració continuat. En els tractaments de regeneració de l'apartat iii) s'ha vist la dificultat d'aconseguir recuperar el 100% d'activitat del catalitzador, si aquest ha estat reutilitzat diverses vegades de

manera consecutiva.

El gràfic 3.66a presenta la particularitat de què la constants de velocitat d'oxidació de l'etanol, en el cicle 4 (C-4), és major que el valor obtingut quan el catalitzador s'utilitza per primera vegada. Possiblement això sigui degut a què encara queda una mica de H_2O_2 en el catalitzador i la seva presència afavoreixi la cinètica de la reacció.

La taula 3.39 mostra les constants de velocitat (k_1 i k_2) obtingudes pels dos catalitzadors.

Taula 3.39: Constants de velocitat de reacció de l'etanol (k_1) i l'acetaldehid obtingudes en els cicles de desactivació-regeneració del TiO_2 (DP25) i del TiO_2/Fe_2O_3 (10:1). Model aplicat: cinètica ordre 1/2.

Catalitzadors	Ordre 1/2:		Ordre 1/2:	
	k_1 ((mg/m ³) ^{0,5} /min)	r^2	k_2 ((mg/m ³) ^{0,5} /min)	r^2
TiO_2 (DP 25) Fresc	7,5 E-2 (±1,2 E-2)	0,995	2,3 E-2 (±3,0 E-3)	0,996
TiO_2 (DP 25) (C-2)	5,3 E-2 (±1,5 E-2)	0,989	2,4 E-2 (±2,4 E-3)	0,996
TiO_2 (DP 25) (C-3)	6,5 E-2 (±7,7 E-3)	0,995	2,3 E-2 (±1,2 E-3)	0,998
TiO_2 (DP 25) (C-4)	9,3 E-2 (±1,2 E-2)	0,996	2,3 E-2 (±1,6 E-3)	0,996
TiO_2/Fe_2O_3 Fresc	6,7 E-2 (±8,4 E-3)	0,995	1,9 E-2 (±1,0 E-3)	0,998
TiO_2/Fe_2O_3 (C-2)	7,9 E-2 (±6,4 E-3)	0,998	2,2 E-2 (±1,6 E-3)	0,997
TiO_2/Fe_2O_3 (C-3)	6,3 E-2 (±3,1 E-3)	0,998	2,1 E-2 (±1,7 E-3)	0,997
TiO_2/Fe_2O_3 (C-4)	6,6 E-2 (±9,3 E-3)	0,995	2,1 E-2 (±1,8 E-3)	0,995

Els resultats de la taula 3.39 reflecteixen el que s'observa en la figura 3.66. Segons s'observa, la cinètica d'oxidació de l'acetaldehid és un procés més lent que el de l'etanol, però els valors de k_2 obtinguts demostren que la possible desactivació que pateixen els dos catalitzadors és pràcticament insignificant durant la fotocatalàlisi d'aquest intermedi. Per altra part, els valors de k_1 de la taula anterior reflecteixen que els processos de reutilització-regeneració als que són sotmesos els dos catalitzadors afecten a la constant de velocitat de reacció de l'etanol. Tot plegat porta a considerar que la possibilitat que l'etanol i l'acetaldehid competeixin pels mateixos llocs d'adsorció és poc significatiu, i que les espècies responsables de

desactivar el catalitzador afecten molts més els llocs actius on reacciona l'etanol que en aquells on ho fa l'acetaldehid.

La figura 3.67 mostra el grau de fotomineralització assolit al finalitzar cada un dels experiments de fotocatalisi.

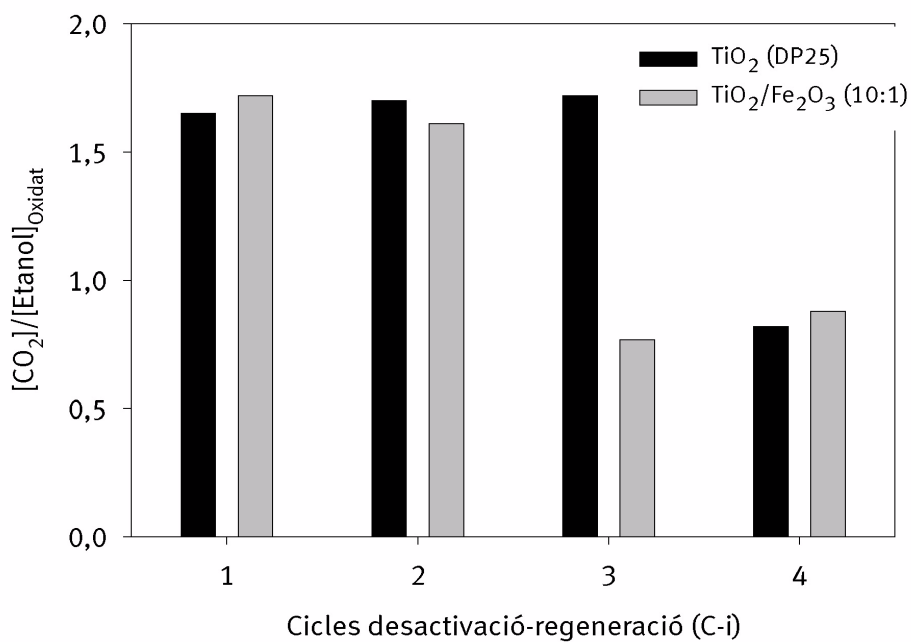


Figura 3.67: Taxa de fotomineralització de l'etanol pels cicles desactivació-regeneració. Condicions experimentals: 10,5 mg TiO₂ i TiO₂/Fe₂O₃ (10:1); T:22 °C; irradiació làmpada de Hg de mitja pressió; [Etanol]_{injectat}: 118 mg/m³; HR: 0%; sistema en recirculació i Q_R=375 ml/min.

La taxa de fotomineralització obtinguda correspon al moment que s'ha donat per acabat l'experiment de fotocatalisi. El temps de durada de cada experiment és diferent segons el catalitzador i el nombre de cicles realitzats. Tal com es pot veure en la figura 3.67, en cap cas s'assoleix la taxa de fotomineralització d'etanol igual a 2. Per tant, en acabar cada un dels experiments de fotocatalisi realitzats encara queden intermedis per reaccionar, que al no detectar-los en fase gas se suposa que es troben adsorbits en la superfície dels catalitzadors. Això indica que tard o d'hora s'hauria de detectar desactivació dels catalitzadors.

Tot i no obtenir la fotomineralització total de l'etanol, en calcular les constants k_1 i k_2 d'un nou cicle d'experiments (taula 3.39), s'observa que el grau de desactivació dels catalitzadors és poc important, o de vegades, no té lloc. Segons això, cal atribuir al H_2O_2 el paper d'espècie responsable d'evitar o minimitzar al màxim possible la desactivació dels dos catalitzadors. El H_2O_2 molt possiblement oxida els intermedis i altres substàncies (com dipòsits de carboni) que no són oxidats durant la fotocatalisi, netejant la superfície d'aquests i permetent que el nombre de llocs actius es mantingui constant respecte a les mostres fresques. En els cicles 3 (C-3) pel sistema híbrid i el cicle 4 (C-4) per tots dos catalitzadors es pot veure que la taxa de fotomineralització que s'assoleix al donar per acabat un experiment, és considerablement inferior a les taxes calculades en els altres cicles C-1, C-2 i C-3 en el cas del TiO_2 (DP25). Aquests resultats ens indiquen que tard o d'hora el catalitzador tendeix a desactivar-se. No obstant, i com ja s'ha dit, en la figura 3.66, no s'observa la desactivació dels catalitzadors i tot és gràcies al tractament amb H_2O_2 .

3.5 Referències

- 1• Hwang, S.; Raftery, D.; *Catal. Today*, 49, 353 (1999).
- 2• Nimlos, M.; Wolfrum, E.; Brewer, M.; Fennell, J.; Bintner, G.; *Environ. Sci. Technol.*, 30, 3102 (1996).
- 3• Vorontsov, A.; Savinov, E.; Barannik, G.; Troitsky, V.; Parmon, V.; *Catalysis Today*, 39, 3:207 (1997).
- 4• Sauer, M.; Ollis, D.F.; *J. Catal.*, 158, 570 (1996).
- 5• Muggli, D.; Larson, S.; Falconer, J.; *J. Phys. Chem.*, 100, 15886 (1996).
- 6• Muggli, D.; Mc Cue, J.; Falconer, J.; *J. Catal.*, 173, 470 (1998).
- 7• Kennedy III, J.; Datye, A.; *J. Catal.*, 179, 375 (1998).
- 8• Peral, J.; Ollis, D.; *J. Catal.*, 136, 554 (1992).
- 9• Nimlos, M.; Jacoby, W.; Blake, D.; Milne, T.; *Environ. Sci. Technol.*, 27, 95 (1993).
- 10• Larson, S.A.; Falconer, J.L.; *Catal. Lett.*, 44, 57 (1997).
- 11• Obee, T.N.; Brown, R.T.; *Environ. Sci. Technol.*, 29, 1223 (1995).
- 12• Huang, A.; Cao, L.; Chen, J.; Spiess F.; Suib, S.; Obee, T.; Hay, S.; Freihaut, J.; *J. Catal.*, 188, 40 (1999).
- 13• Lin, C.; Rajh, T.; Wang, Z.; Thurnauer, M.; *J. Phys. Chem. B*, 101 (50), 10688 (1997).
- 14• Makarova, O.; Rajh, T.; Thurnauer, M.; Martin, A.; Kemme, P.; Crokek, D.; *Environ. Sci. Technol.*, 34 (22), 4797 (2000).
- 15• Marci, G.; Augugliaro, V.; López-Muñoz, M.; Martin, C.; Palmisano, I.; Rives, V.; Schiavello, M.; Tilley, R.; Venezia, A.; *J. Phys. Chem. B.*, 105 (5), 1033 (2001).
- 16• Tae Kwon, Young, Kang Yong Song, Wan In Lee, Guang Jin Choi, Young Rag Do; *J. Catal.*, 191 (1), 192 (2000).
- 17• Matthews, R.W.; *J. Catal.*; 113, 549 (1988).
- 18• Serpone, N.; Pelizzetti, E.; *Photocatalysis. Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Inc. (1989).
- 19• Adamson, A. W.; *Physical Chemistry of Surfaces*. John Wiley & Sons, Inc. (1990).
- 20• Fox, M.A.; Dulay, M. T.; *Chem. Rev.*, 93, 341 (1993).
- 21• Hiemenz, P.; Rajagopalan, R.; *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. Marcel Dekker, Inc. (1997).

- 22• Masel, R.I; *Pinciples of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*. Wiley, NY (1996).
- 23• Webster, C. E.; Drago, R. S.; *Micropor. and Mesopor. Materials*, 33, 291 (1999).
- 24• Matthews, R.W.; *J. Catal.*, 113, 549 (1988).
- 25• Araña, J.; González Díaz, O.; Miranda Saracho, M.; Doña Rodríguez, J.M.; Herrera Melián, J.A.; Pérez Peña, J.; *Appl. Catal.B: Environ.*, 32, 49 (2001).
- 26• Muggli, D.; Lowery, K.; Falconer, J.; *J. Catal.*, 180, 111 (1998).
- 27• Pilkenton, S.; Hwang, S.; Raftery, D.; *J. Phys. Chem. B*, 103, 11152 (1999).
- 28• Brunauer, S.; Deming, L.; Deming, W.; Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1723 (1940).
- 29• Augugliaro, V.; Coluccia, S.; Loddo, V.; Marchese, L.; Martra, G.; Palmisano, L.; Schiavello, M.; *Appl. Catal. B: Environ.*, 20, 15 (1999).
- 30• Di Paola, A.; Palmisano, L.; Augugliaro, V.; *Catal. Today*, 58, 141 (2000).
- 31• Serpone, N.; Emeline, A.; *International Journal of Photoenergy*, Vol. 4, 91 (2002).
- 32• Anderson, C.; Bard, A.; *J. Phys. Chem. B*; 101, 2611 (1997).
- 33• Dagan, G.; Tomkiewicz, M.; *J. Phys. Chem.*, 97, 12651 (1993).
- 34• Leland, J.; Bard, J.; *J. Phys. Chem.*, 91, 5076 (1987).
- 35• Takeda, N.; Iwata, N.; Torimoto, T.; Yoneyama, H.; *J. Catal.*, 177, 240 (1998).
- 36• Yoneyama, H.; Kanemoto, H.; Takeda, N.; Torimoto, T.; *Z. Phys. Chem.*, 213, 43 (1999).
- 37• Yoneyama, H.; Torimoto, T.; *Catal. Today*, 58, 133 (2000).
- 38• Anderson, C.; Bard, A.; *J. Phys. Chem.*, 99, 9882 (1995).
- 39• Méndez Román, R.; Cardona Martínez, N.; *Catalysis Today*, 40, 353 (1998).
- 40• Serpone, N.; Lawless, D.; *Langmuir*, 10, 643 (1994).
- 41• Litter, M.; Navio, J.; *J. Photochem. and Photobiol.A: Chem*, 98, 171 (1996).
- 42• Navio, J.; Colon, G.; Macias, M.; Real, C.; Litter, M.; *Appl. Catal. A: General*, 177, 111 (1999).
- 43• Pennel, K.; Rhue, R.; Johnson, C.; *Environ. Sci. Technol.*, 26, 756 (1992).
- 44• Bandara, J.; Mielczarski, J.; Kiwi, J.; *Appl. Catal. B: Environ.*, 34, 307 (2001).

- 45• Molinari, A.; Amadelli, R.; Antolini, L.; Maldotti, A.; Battioni, P.; Mansuy, D.; *J. Molec. Catal. A: Chem.*, **158**, 521 (2000).
- 46• Sclafani, A.; Palmisano, L.; Schiavello, M.; *J. Phys. Chem.*, **94**, 829 (1990).
- 47• Jacoby, W.; Blake, D.; Noble, R.; Koval, C.; *J. Catal.*; **157**, 87 (1995).
- 48• Dibble, L.; Raupp, G.; *Catal. Lett.*; **4**, 345 (1990).
- 49• Dibble, L.; Raupp, G.; *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 492 (1992).
- 50• Choi, W.; Yun Ko, J.; Park, H.; Shik Chung, J.; *Appl. Catal. B: Environ.*, **31**, 209 (2001).
- 51• Kim, S.; Hong, S.; *Appl. Catal. B: Environ.*, **35**, 305 (2002).
- 52• Zorn, M.; Tompkins, D.; Zeltner, W.; Anderson, M.; *Appl. Catal. B: Environ.*, **23**, 1 (1999).
- 53• Martra, G.; Coluccia, S.; Marchese, L.; Augugliaro, V.; Loddo, V.; Palmisano, L.; Schiavello, M.; *Catal. Today*, **53**, 695 (1999).
- 54• Yamazaki, S.; Tsukamoto, H.; Araki, K.; Tanimura, T.; Tejedor, I.; Anderson, M.; *Appl. Catal. B: Environ.*, **33**, 109 (2001).
- 55• Muggli, D., Falconer, J.; *J. Catal.*; **175**, 213 (1998).
- 56• Cunningham, J.; Hodnett, B.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **77**, 2777 (1981).
- 57• Ojerhri, M.; Formenti, F.; Juillet, F.; Teichner, S.; *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **58**, 185 (1974).
- 58• Fernández-Ibáñez; P.; Malato, S.; de las Nieves, F.; *Catal. Today*, **54** (2-3), 195 (1999).
- 59• Xu, Nanping; Zaifeng, Shi; Yiqun, Fan; Junhang, Dong; Jun, Shi; Michael, Hu; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38** (2), 373 (1999).
- 60• Zhang, Z.; Wang, C.; Zakaria, R.; Ying, J.; *J. Phys. Chem. B*, **102** (52), 10871 (1998).
- 61• Kim; Soon, J.; Itoh, K.; Murabayashi, M.; Bu Ahn Kim; *Chemosphere*, **38** (13), 2969 (1999).
- 62• Lewandowski, M.; Ollis, D.F.; *J. of Adv. Oxid. Technol.*, **5** (1), 33 (2002).
- 63• Amama, P.; Itoh, K.; Murabayashi, M.; *Appl. Catal. B: Environ.*, **37**, 321 (2002).
- 64• Minicò, S.; Scirè, S.; Crisafulli, C.; Galvagno, S.; *Appl. Catal. B: Environ.*, **34**, 277 (2001).
- 65• Zang, L.; Lange, C.; Abraham, I.; Storck, S.; Maier, W.; Kisch, H.; *J. Phys. Chem. B*, **102** (52), 10765 (1998).

- 66• Cho, Youngmin; Wonyong, Choi; Chung-Hak, Lee; Taeghwan Hyeon; Ho-In, Lee.; *Environ. Sci. Technol.*, 35 (5), 966 (2001).
- 67• Dhananjeyan, M.; Kandavelu, V.; Renganathan, R.; *J. Molec. Catal. A: Chem.*, 151 (1-2), 217 (2000).
- 68• Navio, J.; Testa, J.; Djedjeian, P.; Padron, J.; Rodriguez, D.; Litter, M.; *Appl. Catal. A.*, 178 (2), 191 (1999).
- 69• Piera, E.; Tejedor, I.; Zorn, M.; Anderson, M.; *Appl. Catal. B: Environ.* (Submitted).
- 70• Piera, E.; Tejedor, I.; Anderson, M.; *Appl. Catal. B: Environ.* (Submitted).
- 71• Wang; Yi-Zhong; Fu, Y.; Tang, H.; *J. Environ. Sci.*, 10 (3), 291 (1998).
- 72• Raup, B.; Nico, J.; Annangi, S.; Changrani, R.; Annapragada, R.; *AIChE J.*, 43 (3), 792 (1997).
- 73• Honda, H.; Ishizaki, A.; Soma, R.; Hashimoto, K.; Fujishima, A.; *J. Illum. Eng. Soc.*, 27 (1), 42 (1998).
- 74• Miller; Matthew, L.; Borisch, J.; Raftery, D.; Francisco, J.; *J. Am. Chem. Soc.*; 120 (32), 8265 (1998).
- 75• Ohko; Yoshihisa, K.; Hashimoto, A.; Fujishima, J.; *J. Phys. Chem. A.*, 101 (43), 8057 (1997).
- 76• Ikeda; Katsuyoshi; Hashimoto, K.; Fujishima, A., *Kokagaku*, 22, 54 (1996).
- 77• Trillas, M.; Peral, J.; Domènech, X.; *Appl. Catal. B: Environ.*, 5, 377 (1995).
- 78• Mills, A.; Le Hunte, S.; *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.*, 108, 1 (1997).
- 79• Hagfeldt, A.; Grätzel, M.; *Chem. Rev.*, 95, 49 (1995).
- 80• Tomkiewicz, M.; *Catal. Today*, 58, 115 (2000).
- 81• Ranjit, K., Viswanathan, B.; *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.*, 108, 79 (1997).
- 82• Wang, Ch.; Bahnmann, D.; Dohrmann, J.; *The Royal Soc. of Chem.*, 1539 (2000).
- 83• Choi, W.; Termin, A.; Hoffmann, M.; *J. Phys. Chem.*, 98, 13669 (1994).
- 84• Anderson, M.; Rubin, A.; *Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces.* Ann Arbor Science, MI (1981).
- 85• James, R. O.; Healy, T. W.; *J. Coll. Intg. Sci.*; 40, 42 (1972).
- 86• Anderson, M.; Palm-Gennen, M.; Renard, P.; Deffosse, C.; Rouxhet, P.; *J. Colloid and Interface Science*, 102, No. 2, 328 (1984).

- 87• Byrne, R.; Luo, Y.; Young, R.; *Marine Chemistry*, 70, 23 (2000).
- 88• Stumm, W.; Morgan, J.; *Aquatic Chemistry*; Wiley Interscience, 3rd. Edition, NY (1996).
- 89• Sylva, R.; *Rev. Pure and Appl. Chem.*, 22, 115 (1972).
- 90• Byrne, R.; Kester, D.; *J. of Solution Chem.*, 7 (5), 373 (1978).
- 91• Wood, B.; *American Mineral*, 59, 244 (1974).
- 92• Rossman, R.; Shannon D.; Waring, K.; *J. Solid State Chem.*, 39, 277 (1981).
- 93• Vichi, M.; Tejedor-Tejedor, I.; Anderson, M.; *Chem. Mater.*, 12, 1762 (2000).
- 94• Xu, Q.; Anderson, M.; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*; 132, 41 (1989).
- 95• Bischoff, B. Tesi doctoral: *Thermal Stabilization of Anatase (Titanium Dioxide) Membranes*. University of Wisconsin-Madison (1992).
- 96• Rouquerel, F.; Sing, K.; *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, New York (1999).
- 97• Chak, C.; Porter, J.; Li, Y.; Guo, W.; Chan, C.; *J. Am. Ceram. Soc.*; 82 (3), 566 (1999).
- 98• Dhananjeyan, M.; Kandavelu, V.; Renganathan, R.; *J. Molec. Catal. A: Chem.*, 158 (2), 577 (2000).
- 99• Kim, J.; Joo, H.; Lee, T.; Itoh, K.; Murabayashi, M.; *J. Catal.*, 194, 484 (2000).
- 100• d'Hennezel, O.; Pichat, P.; Ollis, D.; *J. Photochem. Photobiol. A*, 118, 197 (1998).
- 101• Kozlov, D.; Paukshtis, E.; Savinov, E.; *Appl. Catal. B: Environ.*, 24, L7 (2000).
- 102• Papp, J.; Soled, S.; Dwight, K.; Wold, A.; *Chem. Mater.*, 6, 496 (1994).
- 103• Muggli, D.; Ding, L.; *Appl. Catal. B: Environ.*, 32, 181 (2001).
- 104• Fu, X.; Ding, Z.; Su, W.; Chin; *J. Catal.*, 20, 321 (1999).
- 105• Berman, E.; Dong, J.; in "The Third International Symposium Chemical Oxidation: Technology for the Nineties". Eckenfelder, W.E.; Bows, A. R.; Roth, J.A., Eds., Technomic Publishers, Chicago (1993).
- 106• Luo, Y.; Ollis, D.F.; *J. Catal.*, 163, 1 (1996).
- 107• Sauer, M.; Hale, M.; Ollis, D.F.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 88, 169 (1995).
- 108• Paz, Y.; Luo, Z.; Rabenberg, L.; Heller, A.; *J. Mater. Res.*, 10, 2842 (1995).
- 109• Paz, Y.; Heller, A.; *J. Mater. Res.*, 12, 2759 (1997).

- 110• Yu, J.; Zhao, X.; *Mater. Res. Bull.*, 35, 1293 (2000).
- 111• Sauer, M.; Ollis, D.F.; *J. Catal.*, 163, 215 (1996).
- 112• Pichat, P.; Herrman, J.; Disdler, J.; Mozzanega, M.; *J. Phys. Chem.*, 83, 3122 (1979).
- 113• Vorontsov, A.; Savinov, E.; Kurkin, E.; *J. Catal.*, 186 (2), 318 (1999).
- 114• Falconer, J.; Magrini-Bair, K.; *J. Catal.*, 179, 171 (1998).
- 115• Blake, N.; Griffin, G.; *J. Phys. Chem.*, 92, 5697 (1988).
- 116• Avila, P.; Bahamonde, A.; Blanco, J.; Sánchez, B.; Cardona, A.; Romero, M.; *Appl. Catal. B: Environ.*, 17, 75 (1998).
- 117• Zorn, M.; Tompkins, D.; Zeltner, W.; Anderson, M.; *Environ. Sci. Technol.*, 34, 5206 (2000).
- 118• Fu, X.; Zeltner, W.; Anderson, M.; *Appl. Catal. B: Environ.*, 6, 209 (1995).
- 119• Agarwal, S.; Spivey, J.; *Environ. Progress*, 12, 182 (1993).
- 120• Paulis, M.; Gandía, L.; Gil, A.; Sambeth, J.; Odriozola, J.; Montes, M.; *Appl. Catal. B: Environ.*, 26, 37 (2000).
- 121• Curran, J.S.; Domènech, X.; Jaffrezic, N.; Philippe, R.; *J. Phys. Chem.*, 89, 957 (1985).
- 122• Idriss, H.; Barteau, M.; *Catal. Lett.*, 40, 147 (1996).
- 123• Hill, C. G.; *An Introduction to Chemical Engineering, Kinetics & Reactor Design*. John Wiley & Sons, Inc. (1977).
- 124• González, Juan; González, José; González, M^a Pilar; Gutiérrez, José; Gutiérrez, M.; *Cinética Química Aplicada*. Editorial Síntesis. (2001).
- 125• Maira, A.; Yeung, K.; Soria, J.; Coronado, J.; Belver, C.; Lee, C.; Augugliaro, V.; *Appl. Catal. B: Environ.*, 29, 327 (2001).
- 126• Alberici, R.; Canela, M.; Eberlin, M.; Jardim, W.; *Appl. Catal. B: Environ.*, 30, 389 (2001).
- 127• Peral, J.; Ollis, D.; *J. Molec. Catal. A: Chem.*, 115, 347 (1997).
- 128• Vorontsov, A.; Savinov, E.; Davydov, L.; Smirniotis, P.; *Appl. Catal. B: Environ.*, 32, 11 (2001).
- 129• Alberici, R.; Jardim, W.; *Appl. Catal. B: Environ.*, 14, 55 (1997).
- 130• Ameen, M.; Raupp, G.; *J. Catal.*, 184, 112 (1999).

- 131• Cao, L.; Gao, Z.; Suib, S.; Obee, T.; Hay, S.; Freihaut, J.; *J. Catal.*, 196, 253 (2000).
- 132• Sitkiewitz, S.; Heller, A.; *New J. Chem.*; 20, 233 (1996).
- 133• Fogler, H.S.; *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Prentice-Hall, New York; 273-274 (1986).

4. CONCLUSIONS

4. CONCLUSIONS

Les principals aportacions i conclusions realitzades en aquest treball són les següents:

Primera:

Els experiments preliminars posen de manifest el paper del TiO_2 (en pols o en pel·lícula fina) com a fotocatalitzador de la reacció d'oxidació de l'etanol en fase gas.

Segona:

Quan es treballa amb concentracions elevades d'etanol, la isoterma d'adsorció en obscuritat pels diferents catalitzadors estudiats, no s'ajusta al model de Langmuir. L'adsorció té lloc en múltiples capes i conseqüentment s'ajusta més bé al model de BET.

Tercera:

L'acetaldehid és el principal intermedi de reacció de l'etanol. Existeix una competència pels llocs d'adsorció, entre etanol i acetaldehid, perquè no es detecta oxidació fotocatalítica d'aquest intermedi fins que en fase gas no ha desaparegut pràcticament tot l'etanol. Es comença a detectar CO_2 en el moment que s'inicia la degradació d'acetaldehid.

Quarta:

La presència d'aigua en el reactor modifica la cinètica d'oxidació fotocatalítica de l'etanol i l'acetaldehid. En el cas del TiO_2 (DP 25), aquesta cinètica es veu molt més afavorida a mesura que s'incrementa el contingut de vapor d'aigua en el sistema fins assolir un màxim al 60% d'humitat relativa. En canvi, l'oxidació fotocatalítica de l'acetaldehid, es veu afavorida quan el contingut de vapor d'aigua en el reactor és elevat.

En tots els casos s'ha observat que l'oxidació de l'acetaldehid és l'etapa limitant del procés perquè té lloc molt més lentament que la del seu precursor.

Cinquena:

S'ha estudiat la reactivitat fotocatalítica del TiO_2 (DP25) i del sistema híbrid ($\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$). El TiO_2 (DP25) és el més fotoactiu mentre que pel sistema híbrid la seva activitat varia considerablement segons el procediment utilitzat per a preparar-lo. L'eficiència major s'ha observat en el $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) preparat per ultrasons. Aquest fet es pot atribuir a què és l'únic dels quatre sistemes híbrids probats que preserva la morfologia del Degussa P25.

Sisena:

L'eficiència fotocatalítica del $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ preparat per ultrasons depèn de la proporció en què es mesclen els dos components. Quan la relació emprada és (8:1) s'afavoreix un contacte més íntim entre els dos materials, beneficiant la reacció d'oxidació fotocatalítica de l'etanol. En canvi, a proporcions elevades s'està disminuint el rendiment de la reacció perquè el $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es troba molt més dispers.

Setena:

En la preparació de les solucions col·loïdals de TiO_2 dopat amb ions de Fe^{3+} hi ha dos paràmetres fonamentals que afecten tant les característiques del material com les seves propietats fotocatalítiques: el pH de la solució col·loïdal i la concentració dels cations Fe^{3+} .

Un increment de la concentració d'ions de Fe^{3+} per sobre de $1500 \mu\text{M}$ en la solució col·loïdal a pH 2,0 afavoreix la formació de dímers a més de la presència

de monòmers hidrolitzats. En canvi, un increment de pH de només 0,5 unitats la formació d'aquests dímers no és prou significativa, però sí els mateixos monòmers hidrolitzats detectats en la isoterma obtinguda a pH 2,0.

Vuitena:

El dopatge de les pel·lícules fines de TiO_2 amb Fe^{3+} en un rang comprès entre 0,71 i 1,34 ions $\text{Fe}^{3+} / \text{nm}^2$ de catalitzador a pH 2,0 i 2,5 no incrementa l'activitat fotocatalítica del TiO_2 i fins i tot, la decreix.

Novena:

Quan es treballa amb pel·lícules fines de catalitzador dipositades sobre anells de vidre, s'obté un millor aprofitament de la llum perquè tot el catalitzador està il·luminat. També en aquestes condicions experimentals s'ha observat que l'adsorció preliminar del contaminant és un factor molt important per a obtenir una eficient degradació fotocatalítica del mateix. A més, també s'ha pogut determinar que l'oxidació fotocatalítica de l'etanol depèn del contingut de vapor d'aigua en el sistema, encara que en aquest cas, un increment del vapor d'aigua no afavoreix tant la cinètica de la reacció com en el cas dels catalitzadors en pols.

Desena:

La disposició del catalitzador formant pel·lícules fines és la que dóna rendiments més elevats de fotomineralització de l'etanol.

Onzena:

El tipus de pretractament al què se sotmet el TiO_2 (DP 25) afecta significativament la capacitat d'adsorció en obscuritat del catalitzador de l'etanol.

Dotzena:

Els pretractaments basats en una preacidificació del TiO_2 (DP25), usant diferents àcids, no milloren la cinètica de l'etanol. A més, s'observa que els àcids en què es realitza el pretractament tenen comportaments diferents. Per tant, l'anió present en la preacidificació del TiO_2 (DP25) té un impacte molt significatiu en el comportament fotocatalític del catalitzador. La preacidificació amb HCl és el tractament que dóna més bon resultat d'entre tots els àcids estudiats.

Tretzena:

Pel cas d'oxidar fotocatalíticament l'etanol, aquests estudis de pretractament del catalitzador no desmostren la desactivació del TiO_2 (DP25), sota les condicions experimentals probades, flux gasós en continu.

Catorzena:

L'adsorció d'etanol en obscuritat per assolir la formació d'una monocapa sobre la superfície del catalitzador, implica un menor nombre de molècules d'etanol adsorbides quan el procés té lloc a la temperatura de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Quinzena:

L'increment de temperatura afavoreix l'activitat fotocatalítica del TiO_2 (DP25) i, sobretot, del $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1). Per tant, tots dos catalitzadors tenen propietats termofotocatalítiques.

Setzena:

La reacció de fotocatàlisi de l'etanol a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ comporta un canvi de color dels catalitzadors que indica la seva desactivació. Aquesta desactivació no permet la mineralització total de l'etanol i com a conseqüència, pràcticament, no es detecta CO_2 . Per altra part, s'ha observat que el $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1) es desactiva més ràpidament a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ que el TiO_2 (DP25).

Dissetena:

S'ha observat que les isoterms d'adsorció de l'etanol en obscuritat, sobre la superfície dels catalitzadors (TiO_2 (DP25) i $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1)) quan són mostres fresques, segueixen el model de Langmuir, sempre i quan la massa de catalitzador i la concentració d'etanol o siguin molt baixes (10 mg de catalitzador i 118 mg/m^3 d'etanol). Però les característiques de les isoterms canvien a mesura que els catalitzadors són reutilitzats diverses vegades consecutives. El canvi en la superfície dels catalitzadors és produït per l'adsorció intermedis de reacció difícils d'oxidar o bé per la diposició de dipòsits de carboni.

Divuitena:

S'han probat diferents tractaments de regeneració per al TiO_2 (DP25) i el sistema $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1), però en cap d'ells s'ha aconseguit recuperar totalment l'activitat fotocatalítica. Els tractaments a temperatura alta ($80\text{ }^\circ\text{C}$ i $150\text{ }^\circ\text{C}$) són els que generen més efectes negatius en els catalitzadors, a causa de l'acceleració dels processos de termocatàlisi que donen lloc a la formació d'espècies responsables de desactivar, encara més, els catalitzadors. En els tractaments realitzats a temperatura ambient i amb H_2O_2 s'obté una bona recuperació de l'activitat fotocatalítica, encara que en el transcurs del temps els dos catalitzadors tendeixen a desactivar-se.

Dinovenena:

S'ha constatat que la desactivació del TiO_2 (DP25) afecta més l'oxidació fotocatalítica de l'etanol que la de l'acetaldehid, i que el TiO_2 (DP25) es desactiva més ràpidament que el $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1).

Vintena:

S'ha identificat la presència d'àcid acètic, en la superfície del TiO_2 (DP25), en acabar els experiments de desactivació del TiO_2 (DP25). Cal considerar aquesta espècie com una de les responsables de desactivar-lo, juntament amb els dipòsits de carboni que són els responsables de la coloració grogosa en el TiO_2 (DP25), observada al finalitzar els experiments.

Vint-i-unena:

Regenerar els dos catalitzadors amb H_2O_2 , immediatament després d'haver-los utilitzat en un experiment de fotocatalisi, permet allargar la vida útil dels catalitzadors estudiats: TiO_2 (DP25) i $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:1).

5. PUBLICACIONES

5. PUBLICACIONS

El resultat del present treball ha donat lloc a les següents publicacions:

Eva Piera, José A. Ayllón, Xavier Domènech, José Peral; **Catalysis Today**,
76 (2-4), 259 (2002).

Títol article: *TiO₂ deactivation during gas-phase photocatalytic oxidation of ethanol.*

Eva Piera, Isabel Tejedor, Michael Zorn, Marc Anderson; **Applied Catalysis B: Environmental**.

Títol article: *Relationship between the nature and concentration of Fe (III) species on the surface of TiO₂ particles and photocatalytic activity.* (En procés d'acceptació)

Eva Piera, Isabel Tejedor, Marc Anderson; **Applied Catalysis B: Environmental**.

Títol article: *Photocatalytic destruction of ethanol and acetaldehyde using TiO₂ and TiO₂ doped with Fe(III). The role of adsorption and water vapour.* (En procés d'acceptació)