



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Proyecto Final de Máster

Síntesis, caracterización y aplicaciones de nuevos fotocatalizadores heterogéneos derivados de Eosina Y en la fotodegradación de contaminantes procedentes de la agricultura

Autor: Jaume Grimalt Ribes

Tutora: Dra. M^º Luisa Marín García

Co-autores: Dr. Francisco Boscà Mayans

Dra. Gemma María Rodríguez Muñiz

Máster en Química Sostenible

Curso académico 2017/2018



AGRAÏMENTS

En primer lloc m'agradaria donar les gràcies a la meua tutora del treball fi de màster Marisa Marín i als meus cotutors Paco Boscà i Gemma Rodríguez, ja que des d'un principi s'han involucrat al màxim amb el projecte.

M'agradaria agrair al Programa d'Ajudes de l'Aula Cemex de Sostenibilitat per la beca rebuda amb la finalitat de realitzar aquest treball final de màster. Amb aquestes ajudes és contribueix a la investigació i a la millora dels processos químics per a fer d'aquest món on vivim un lloc més sostenible.

No puc oblidar-me de donar les gràcies als companys del laboratori, Merche, Noèlia, Alice i Àlex. Els bons moments són incomptables amb vosaltres.

Tampoc vull oblidar-me de Héctor i Víctor, compartir les penúries viscudes els últims mesos al vostre costat ha estat un plaer gegant. Gràcies.

Agrair als meus pares i al meu germà tot el suport rebut durant la meua vida acadèmica, tant en el sentit econòmic com en el personal. Puc dir ben fort que si sóc la persona que sóc avui en dia és gràcies a vosaltres.

Per últim, m'agradaria dedicar-te aquest treball, Edu. Allà on estigues segueix endavant com sempre ens has ensenyat. EL RECORD ET FARÀ ETERN.

RESUMEN

El agua es uno de los principales recursos que todos los seres vivos necesitamos para existir. Sin agua no hay vida. Gran parte de los recursos hídricos de los que disponemos (ríos, pozos, acuíferos...) se están viendo afectados por la contaminación generada por los humanos, siendo los pesticidas y herbicidas uno de los factores de contaminación que mayor preocupación genera.

En el presente trabajo se aplicó un proceso de oxidación avanzada como es la fotocatalisis heterogénea, para intentar degradar compuestos como el fenol, el *orto*-fenilfenol, el triclorofenol y el pentaclorofenol, que derivan directamente de pesticidas. Para llevar a cabo este proceso se sintetizaron y caracterizaron nuevos fotocatalizadores heterogéneos derivados de Eosina Y (EOY).

Para la heterogeneización del colorante orgánico (EOY) se sintetizaron varios soportes inorgánicos: micropartículas de sílice y nanopartículas de magnetita recubiertas de sílice. También se emplearon soportes comerciales de vidrio sobre los cuales se ancló la EOY. Los nuevos fotocatalizadores heterogéneos se caracterizaron mediante técnicas de espectroscopía y microscopía.

Se optimizaron las condiciones de reacción para la fotodegradación de una mezcla de los cuatro contaminantes. De entre los contaminantes utilizados, el pentaclorofenol fue el que con mayor porcentaje de degradación presentó.

RESUM

L'aigua és un dels principals recursos que tots els éssers vius necessitem per existir. Sense aigua no hi ha vida. Gran part dels recursos hídrics dels quals disposem (rius, pous, aqüífers...) s'hi veuen afectats per la contaminació que generen els humans, essent els pesticides i herbicides alguns dels factors de contaminació que major preocupació generen.

En el present treball s'aplicà un procés d'oxidació avançada com és la fotocàlisi heterogènia, per tal d'intentar degradar compostos com el fenol, l'*orto*-fenilfenol, el triclorofenol i el pentaclorofenol, que deriven directament dels pesticides. Per a dur a terme aquest procés, s'han sintetitzat i caracteritzat nous fotocatalitzadors heterogenis derivats de l'Eosina Y (EOY).

Per a l'heterogeneïtzació del colorant orgànic (EOY), és sintetitzaren diversos suports inorgànics: micropartícules de sílice i nanopartícules de sílice recobertes de magnetita. També s'utilitzaren suports de vidre de compra sobre els quals es diposità la EOY. Els nous fotocatalitzadors heterogenis s'han caracteritzat mitjançant tècniques d'espectroscopia i microscopia.

S'han optimitzat les condicions de reacció per a la fotodegradació d'una barreja dels quatre contaminants. Entre els contaminants utilitzats el pentaclorofenol ha sigut el qual més percentatge de degradació ha presentat.

ABSTRACT

Water is a prerequisite for all living beings; there is no life without water. A big part of the hydrological resources that we have at our disposal (rivers, wells, aquifers...) are greatly affected by man-made pollutants, some of the most worrisome being pesticides and weed-killers.

In the following paper, we used an advanced oxidation process, heterogeneous photocatalysis, to try to degrade compounds like phenol, 2-phenylphenol, trichlorophenol and pentachlorophenol, that are directly derived from pesticides. To carry out this process we synthesised and characterised new heterogeneous photocatalyst that derive from eosin Y (EOY).

To achieve the heterogeneisation of the organic colorant (EOY), several inorganic carriers: silica microparticles and covered silica magnetite nanoparticles were synthesised. We also used commercial glasses on which the EOY was anchored. To characterise the new heterogeneous photocatalyst, spectroscopy and microscopy techniques were used.

Reaction conditions were optimised for the photodegradation through a mix of the four pollutants. The pollutant with the highest percentage of degradation was pentachlorophenol.

ÍNDICE

1.	Introducción	1
1.1	Hacia una química sostenible.....	1
1.2	Acerca del agua, un recurso valioso.....	2
1.3	Contaminación de las aguas por pesticidas	3
1.4	Contaminantes a degradar.....	4
1.4.1	Fenol (P)	4
1.4.2	<i>Orto</i> -fenilfenol (OPP).....	5
1.4.3	Triclorofenol (TCP).....	5
1.4.4	Pentaclorofenol (PCP)	6
1.5	Introducción a la fotocatalisis heterogénea.....	6
1.6	Principios básicos de la fotocatalisis heterogénea.....	7
1.7	Fotocatalisis orgánica.....	10
1.8	Estado del arte	12
2.	Objetivos	17
2.1	Objetivo principal	17
2.2	Objetivos específicos.....	17
3.	Procedimiento experimental	18
3.1	Síntesis de micropartículas de Sílice (SiO ₂)	18
3.2	Síntesis de nanopartículas de Magnetita (Fe ₃ O ₄).....	18
3.3	Síntesis de micropartículas de Dióxido de Sílice (SiO ₂) con (Fe ₃ O ₄)	19
3.4	Preparación de los soportes de vidrio comerciales	19
3.5	Preparación de los nuevos fotocatalizadores heterogéneos.....	20
3.5.1	Fotocatalizador 1: Anclaje de la Eosina Y (EOY) a las micropartículas de Sílice	21
3.5.2	Fotocatalizador 2: Anclaje de la Eosina Y (EOY) a las micropartículas de Dióxido de Sílice (SiO ₂) con (Fe ₃ O ₄)	21
3.5.3	Fotocatalizador 3: Anclaje de la Eosina Y (EOY) a los soportes comerciales de vidrio	22
3.6	Caracterización de las muestras.....	22
3.6.1	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	22
3.6.2	Dynamic light Scattering	23
3.6.3	Reflectancia Difusa.....	24
3.6.5	UV-Visible.....	24
3.6.6	Fluorescencia.....	25
3.6.7	Voltametría cíclica.....	26

3.7 Fotodegradaciones.....	27
3.7.1 Preparación de rectas de calibrado.....	27
3.7.2 Ensayos de fotodegradación	28
3.7.3 Pruebas control: Homogénea, oscuridad y fotólisis.....	31
4. Resultados y discusión	33
4.1 Micropartículas de Sílice (SiO ₂)	33
4.2 Nanopartículas de magnetita (Fe ₃ O ₄).....	35
4.3 Micropartículas de Sílice con magnetita (Fe ₃ O ₄).....	36
4.4 Caracterización de los contaminantes	38
4.4.1 UV-Visible	38
4.5 Espectros de emisión y excitación de la Eosina Y (EOY).....	39
4.6 Caracterización de los nuevos fotocatalizadores heterogéneos.....	40
4.6.1 Fotocatalizador 1: Eosina Y (EOY) anclada a micropartículas de sílice.....	40
4.6.2 Fotocatalizador 2: Eosina Y (EOY) anclada a micropartículas de sílice con magnetita	42
4.6.3 Fotocatalizador 3: Eosina Y (EOY) soportada en vidrios comerciales	43
4.7 Caracterización de la Eosina Y (EOY) por voltametría cíclica	45
4.8 Fotodegradaciones.....	46
4.8.1 Rectas de calibrado	46
4.8.2 Ensayos de fotodegradación con cada uno de los fotocatalizadores	47
4.8.3 Pruebas de control: Homogénea, Oscuridad y Fotólisis	52
5. Conclusiones.....	55

1. Introducción

1.1 Hacia una química sostenible

La química sostenible o química verde está definida por la EPA como “el diseño de productos químicos y procesos que reduzcan o eliminen el uso o la generación de sustancias peligrosas”[1].

Los contaminantes siempre han estado presentes en el planeta tierra (biogénicos). Este tipo de contaminación es un problema menor ya que el propio planeta tiene capacidad para amortiguar y absorber estas emisiones provenientes por ejemplo de volcanes, incendios, degradación de la materia orgánica en el suelo, etc. El principal problema viene con los contaminantes generados por los seres humanos (antropogénicos), dado que el exceso de este tipo de contaminación está provocando que el planeta no sea capaz de solucionarlo por sí mismo. Este tipo de contaminación la genera en su mayoría la industria y los combustibles provenientes del ciclo del carbón, por tanto es ahí donde se necesita un cambio de rumbo para intentar revertir el problema.

Existe una necesidad imperante de dar un cambio significativo a muchos de los procesos tradicionales que se han llevado a cabo en la industria durante las últimas décadas, así como un giro de 180 grados en la explotación y la utilización de combustibles fósiles. Con el fin de intentar paliar estos problemas Paul Anastas y John Warner formularon lo que se conoce como: “los 12 principios de la química sostenible”[2].

Formando parte de estos principios está la catálisis, que juega un papel fundamental en el ahorro de reactivos y en la disminución de residuos. Tradicionalmente las reacciones se han llevado a cabo mediante las cantidades estequiométricas de reactivos, generando subproductos que quizás no fuesen de interés. Con la utilización de catalizadores se pretende aumentar los rendimientos de reacción, la selectividad a los productos deseados, disminuir la energía de activación de las reacciones que se lleven a cabo y acelerar procesos de degradación de compuestos contaminantes mediante oxidaciones o reducciones.

La fotocatalisis está teniendo un auge importante en las últimas décadas en el campo de la investigación. La diferencia principal respecto a las otras reside en la aptitud del fotocatalizador (por ejemplo dióxido de titanio o un fotocatalizador orgánico) de interactuar con los reactivos tras absorber un fotón.

La fotocatalisis juega un papel fundamental en la contribución a la química sostenible[3]:

- Purificación de aguas residuales
- Purificación de aire
- Desinfección y esterilización

1.2 Acerca del agua, un recurso valioso

Existe una dependencia directa del agua con la vida, sin una no hay otra. El agua es quizás el bien más preciado en la tierra ya que todos los seres vivos necesitan de ésta. Es el recurso natural más abundante del planeta ocupando aproximadamente el 70% de la superficie terrestre, dejando así un 30% de tierra firme. No obstante, esto no quiere decir que toda esta agua sea apta para el consumo, ya que por desgracia solo un 2,5% del agua es apta para este, siendo el resto agua salada (mares y océanos). Además dentro del porcentaje de agua apta para el consumo, hay que tener en cuenta que una gran parte se encuentra en glaciares o en nieve, reduciendo así más aun la disponibilidad. Por todo esto, se puede decir que el agua que se encuentra al alcance de las personas es extremadamente escasa.

En la actualidad, uno de los principales problemas medioambientales que más trascendencia tiene es el de la mala gestión y escasez del agua, influyendo en gran medida factores como:

- El aumento de la demanda de agua debido al aumento exponencial de la población mundial[4]

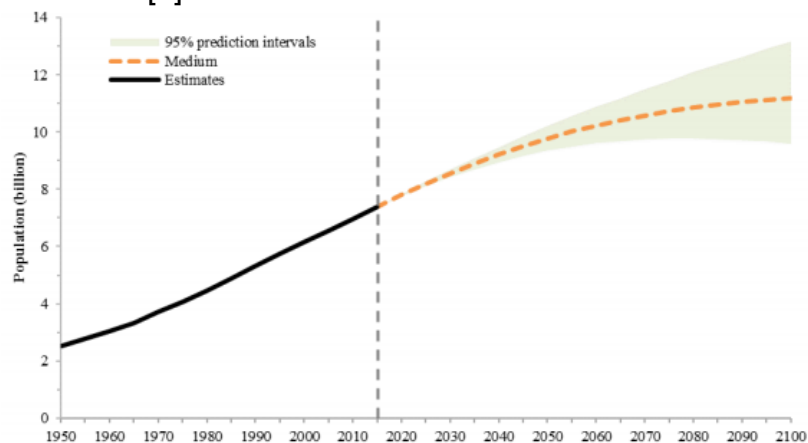


Figura 1: Evolución de la población mundial [4]

- Incremento en la demanda de agua en el sector agrario (campos de regadío)
- Elevado desarrollo industrial que genera una demanda de agua elevada

En el primer informe de Naciones Unidas acerca del desarrollo de recursos hídricos del mundo publicado en Marzo del 2003 se observa que el 59% del agua en los países desarrollados va para fines industriales, el 30% a usos agrícolas y el 11% a gasto doméstico [5].

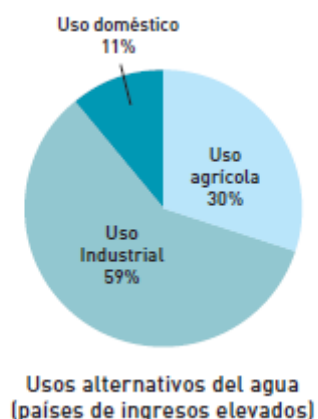


Figura 2: Usos del agua (%)

Las proyecciones apuntan a un consumo de 1170 Km³/ año en 2025, cifra que en 1995 se situaba en 752 Km³/ año.

Otro factor muy relevante que afecta de manera directa a la disponibilidad del agua es la contaminación de ésta. Unos dos millones de toneladas de residuos son vertidos sin control diariamente en aguas receptoras, incluyendo productos de desecho de la industria química, del sector agrario (fertilizantes, pesticidas...) y residuos urbanos generados por los humanos. Los problemas más graves de contaminación suele generarlos la industria, por lo que alrededor del 80% de los residuos más conflictivos los generan los países más desarrollados tecnológicamente. Bien es cierto, que hoy en día estos vertidos no generan tanto peligro debido a las estrictas normas impuestas para el tratamiento de residuos peligrosos. Esto no sucede en aquellos países en vías de desarrollo que vierten sus sobrantes al agua de cauce sin tratamiento alguno, ya que no hay legislación que los controle y les sancione.

Todo esto hace pensar que tenemos un grave problema a nivel mundial con la escasez de agua y con los problemas de contaminación de esta, siendo de vital importancia una gestión hídrica adecuada, sostenible y de continua mejora en los procesos de depuración/reutilización de ésta.

1.3 Contaminación de las aguas por pesticidas

Durante las últimas décadas se han ido detectando en las aguas residuales los denominados “contaminantes emergentes”, los cuales causan un daño significativo al medio ambiente. Son compuestos de los cuales se sabe relativamente poco acerca de su presencia e impacto en la naturaleza y en el ser humano. Debido a su distinta procedencia y a su naturaleza química se precisa de investigación para estudiar sus características físico-químicas, el destino que sufren en el medio ambiente, los niveles detectados etc.

Entre estos destacan los productos farmacéuticos, productos de higiene personal, aditivos industriales o pesticidas[6].

Como se ha visto anteriormente, el aumento de los campos de cultivo genera una demanda de agua considerablemente alta, que lleva consigo un aumento en la cantidad empleada de pesticidas, herbicidas, fungicidas, fertilizantes, etc. La mayoría de estos productos liberados por la sociedad son compuestos tóxicos para los seres vivos, entre ellos, los aromáticos constituyen una de las principales preocupaciones de las Agencias Medioambientales debido a su elevada persistencia en la naturaleza (elevada estabilidad del anillo aromático). Esta estabilidad genera una necesidad de desarrollar métodos más eficaces para su degradación.

Los compuestos aromáticos tienen carácter tóxico en las personas, muchos son mutagénicos, carcinogénicos e incluso pueden provocar efectos teratógenos. Por estas razones, la concentración permitida de estos compuestos en las aguas está muy restringida[7].

Existen alternativas a los métodos convencionales de degradación de contaminantes presentes en las aguas, los llamados Procesos de Oxidación Avanzada (POA)[8]. Estos se pueden clasificar según impliquen o no el uso de la luz *tabla 1*.

Procesos no Fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)	UV/ H_2O_2
Radiólisis y tratamientos con haces de e^-	UV/ O_3
Ozonización con H_2O_2	Fotólisis del agua en UV-Vacío
Química Fenton (Fe^{2+}/ H_2O_2)	Foto Fenton
Oxidación electroquímica	Fotocatálisis Heterogénea / orgánica

Tabla 1: Clasificación de los POA según si utilizan luz o no

En este proyecto se estudiará la degradación de los siguientes compuestos aromáticos. Fenol, *orto*-fenilfenol, triclorofenol, pentaclorofenol mediante procesos fotoquímicos y concretamente realizando estudios de fotocatalisis heterogénea.

1.4 Contaminantes a degradar

1.4.1 Fenol (P)

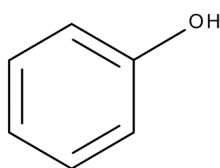


Figura 3: Fenol

Sustancia blanca a temperatura ambiente, cristalina y con un olor distintivo. Fácilmente inflamable, corrosivo y sus gases son altamente explosivos en contacto con el fuego. Puede causar envenenamientos severos por ingestión[9].

Se utiliza para la producción de resinas fenólicas, en el ámbito de la medicina como desinfectante y sobre todo en el sector agrario como fungicida.

1.4.2 Orto-fenilfenol (OPP)

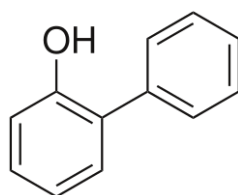


Figura 4: *orto-fenilfenol*

Compuesto aromático que tiene un amplio espectro como fungicida y bactericida. Empleado en los tratamientos post-cosecha para evitar el deterioro de los alimentos, sobre todo en cítricos[10].

Su mayor peligro es el contacto con los ojos ya que puede causar irritación ocular.

1.4.3 Triclorofenol (TCP)

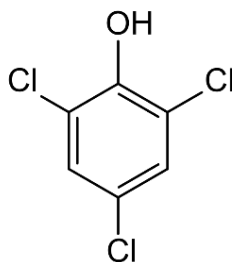


Figura 5: Triclorofenol

El triclorofenol es un sólido gris con forma de aguja que pertenece al grupo de los clorofenoles. Tiene un carácter altamente contaminante debido a su toxicidad y a su baja biodegradabilidad[11].

Es muy soluble en agua y se emplea como pesticida, bactericida y fungicida en la industria alimentaria.

1.4.4 Pentaclorofenol (PCP)

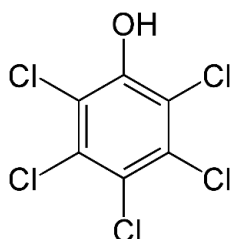


Figura 6: Pentaclorofenol

Pertenecientes al grupo de clorofenoles al igual que el triclorofenol, el pentaclorofenol también es altamente contaminante y perjudicial para el medioambiente.

Este compuesto se encuentra en las aguas debido a su uso como pesticida, fungicida y herbicida. Es muy dañino para la salud ya que puede afectar a órganos como el hígado, riñones o pulmones.

Ficha de seguridad de los compuestos: fenol [12], *orto*-fenilfenol [13], triclorofenol [14], pentaclorofenol [15].

1.5 Introducción a la fotocatalisis heterogénea

Por varias razones, los procesos de fotocatalisis heterogénea para el tratamiento y/o purificación de aguas residuales son una de las aplicaciones de los procesos fotoquímicos que más interés han despertado en la comunidad científica. Por un lado, estos procesos no son selectivos y pueden emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes. Por otra parte, el empleo de radiación proveniente de una fuente inagotable como es el sol, le confiere a dichos procesos una sostenibilidad adicional en comparación a muchos otros tratamientos de purificación de aguas.

A finales del siglo XX, la fotocatalisis heterogénea irrumpió en el mundo de la investigación como un nuevo proceso de “oxidación avanzada” [16], y desde entonces, un análisis histórico del desarrollo de los procesos fotocatalíticos para la eliminación de contaminantes presentes en aguas permite diferenciar claramente cuatro etapas. La primera, y con escasas publicaciones comprende los años 1976 y 1985, donde unos pocos grupos investigaban sobre el tema sin obtener conclusiones claras sobre las posibles aplicaciones de la nueva técnica. La segunda etapa entre finales de los años ochenta y principios de los noventa, se caracteriza por una creciente preocupación medioambiental de la sociedad científica y se comienzan a vislumbrar posibles aplicaciones para el tratamiento de aguas contaminadas [17]. Vistos algunos de los resultados publicados en estas fechas, son muchos los grupos de investigación que deciden empezar a

experimentar con el tema, ya que se llegó a considerar un método universal para la degradación de contaminantes orgánicos en disolución.

Esta tercera etapa, que se puede focalizar entre la mitad y el final de la década de los noventa, se caracteriza por ser la antítesis de la anterior. Debido al gran número de investigadores centrando sus estudios en este tema, se registran muchos resultados contradictorios y poco concluyentes que abren un fuerte debate sobre las aplicaciones y el potencial real de esta técnica. Los principales problemas residían en la producción de una cantidad elevada de radicales hidroxilo y en la velocidad lenta de degradación. Se generó frustración entre la comunidad científica debido a dichos resultados “dudosos”.

La última etapa es la que nos encontramos en nuestros días, la cual se centra en buscar una visión más realista de los procesos fotoquímicos y aplicaciones específicas en las que la esta tecnología sea competitiva y sobre todo viable.

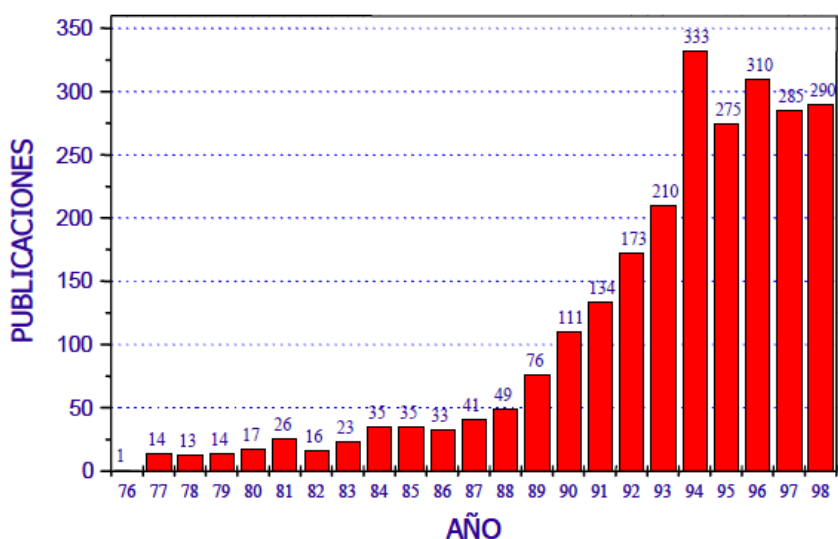


Figura 7: Evolución histórica de las publicaciones relacionadas con la fotocatalisis heterogénea (1976-1998) [18]

1.6 Principios básicos de la fotocatalisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es una disciplina que incluye una larga variedad de reacciones: oxidaciones parciales, oxidaciones totales, deshidrogenaciones, etc. Puede llevarse a cabo en medio acuoso, en disoluciones orgánicas o en fase gas. Los procesos fotocatalíticos heterogéneos se pueden descomponer en su gran mayoría en 5 pasos [19]:

1. Transferencia de los reactantes de la fase fluida a la superficie
2. Adsorción de al menos un reactante en la superficie
3. Reacción en la fase adsorbida
 - 3.1. Absorción de los fotones por el sólido
 - 3.2. Creación de los pares electrón-hueco
 - 3.3. Reacciones de transferencia electrónica
4. Desorción del producto final
5. Eliminación de los productos de la interfase a la fase fluida

La reacción fotocatalítica tiene lugar en el paso 3 (fase adsorbida), y como principal diferencia respecto a la catálisis convencional es el modo de activación del catalizador. Se sustituye la activación mediante calor por la activación con fotones.

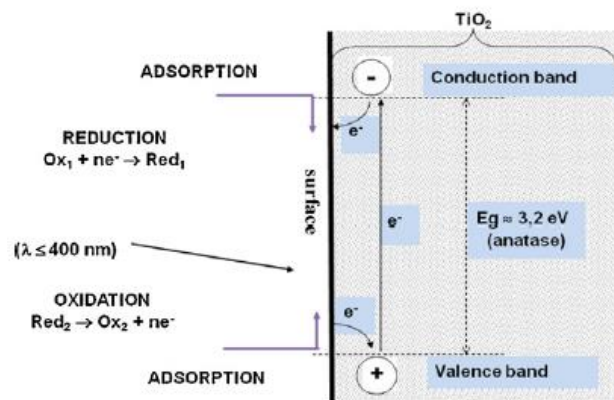
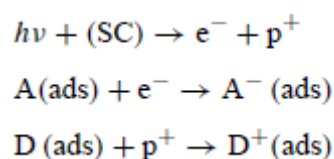


Figura 8 :Diagrama de la banda de energía prohibida del TiO_2 [19]

Cuando un material semiconductor como el dióxido de titanio es irradiado con fotones de energía igual o superior a su banda de energía prohibida ($h\nu \geq E_G$) dichos fotones son absorbidos por el material provocando la promoción de un electrón desde la Banda de Valencia hasta la Banda de Conducción (par electrón-hueco). Esto genera un exceso de electrones en la Banda de Conducción y un exceso de huecos en la Banda de Valencia.

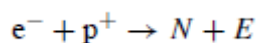
Simultáneamente tiene lugar la adsorción espontánea del adsorbato (si hay más de uno esta adsorción la controla el potencial Redox de las especies). Los electrones se transfieren a las moléculasceptoras, mientras que los huecos reciben los electrones de las moléculas dadoras.



Cada ión formado reacciona para formar los intermedios y los productos finales. La excitación fotónica del catalizador aparece al inicio del proceso de activación de todo el sistema catalítico, por lo que se tiene que considerar el fotón como

reactivo. Se tiene que tener en cuenta que la energía del fotón se adapta a la naturaleza del fotocatalizador y no a la de los reactivos en disolución.

Puede haber pérdida de fotoeficiencia debida a la recombinación del par electrón-hueco, dando lugar a una transformación de la energía fotoeléctrica en calor.



Donde N es el resultado final de la recombinación del electrón y del hueco y E es la energía desprendida en forma de calor.

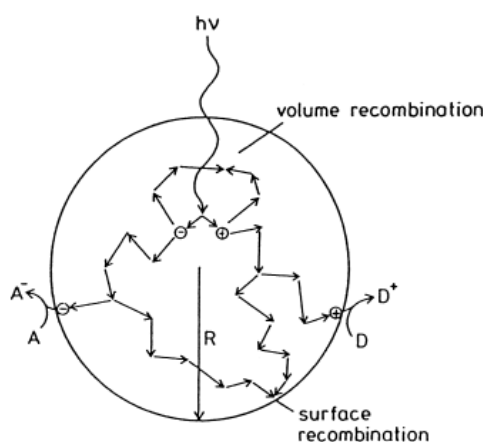


Figura 9: *Recombinación par electrón-hueco [19]*

Hay una serie de parámetros físicos que gobiernan las cinéticas de las reacciones en las cuales se emplea la fotocatalisis heterogénea:

- Masa del catalizador
- Longitud de onda de irradiación
- Concentración inicial de reactivos
- Temperatura
- Rendimiento cuántico
- Influencia de la presión de Oxígeno
- Flujo radiante

Todos estos factores influyen en mayor o menor medida en los procesos fotocatalíticos[20].

1.7 Fotocatálisis orgánica

En la degradación de contaminantes presentes en las aguas residuales realizadas es este trabajo, no se empleará como fotocatalizador heterogéneo el dióxido de titanio, sino un colorante orgánico soportado sobre varios materiales: placas de vidrio, micropartículas de dióxido de silice y estas últimas con magnetita en su interior.

El empleo de estos fotocatalizadores orgánicos genera varias ventajas. Por una parte son capaces de absorber radiación en la región del UV-Vis (400-800 nm) y por otra pueden reaccionar mediante distintos mecanismos fotoquímicos para la formación de especies de oxígeno muy reactivas (ROS) o por transferencia electrónica[21].

El colorante será el encargado de absorber la luz y generar el estado excitado del mismo, donde le será más fácil reaccionar con los contaminantes para oxidarlos o reducirlos. Estos estados excitados se producen porque un electrón pasa del nivel HOMO (orbital ocupado de máxima energía) al LUMO (orbital desocupado de menor energía).

Para que haya reacciones químicas las moléculas implicadas deben adquirir la energía de activación necesaria para experimentar cambios. En los procesos convencionales esta energía viene dada en forma de calor, pero en los procesos fotoquímicos se emplea la energía proveniente de la luz, con lo que las reacciones tienen lugar a temperatura ambiente.

Para que se lleven a cabo reacciones de este tipo, es necesario que existan moléculas con grupos cromóforos en el medio de reacción que se encarguen de absorber la luz. A partir de ese punto, se generan los estados excitados que pueden reaccionar con otras moléculas.

No toda la luz que nos llega es útil, pues solo aquella en el rango en el cual el cromóforo sea capaz de absorber generará los estados excitados. Uno de los objetivos de la fotoquímica es emplear la luz en el rango del UV-Visible para producir reacciones químicas, ya que si se emplean longitudes de onda menores (mayores energías) se pueden generar reacciones que no sean de interés.

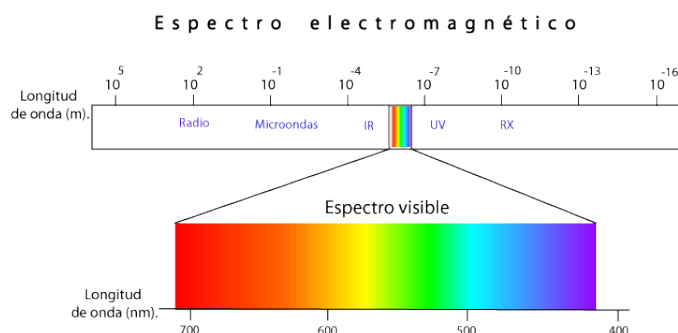


Figura 10: Espectro electromagnético[22]

Para entender mejor los aspectos básicos de la fotoquímica es necesario entender el diagrama de Jablonski:

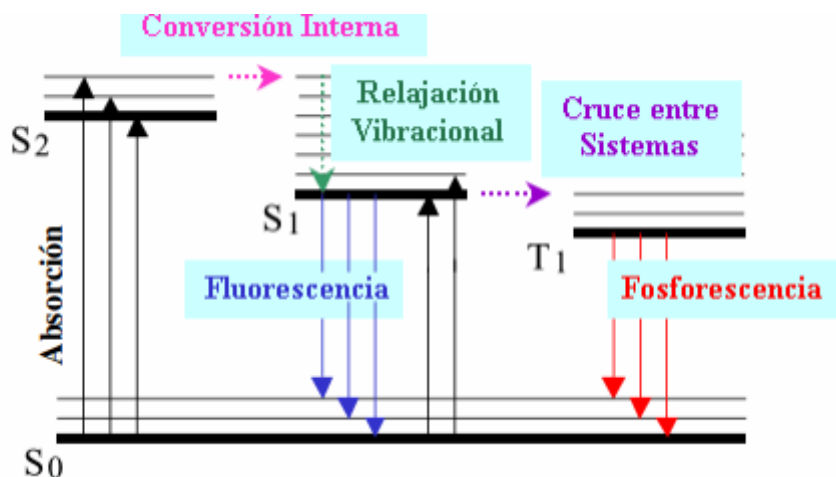


Figura 11: Diagrama de Jablonski [23]

Cuando un fotón de luz incide sobre una molécula con la energía adecuada (la separación energética de los estados se debe corresponder a la energía incidente del fotón) la molécula es capaz de pasar de su estado fundamental (S_0) al estado excitado (S_1). A este proceso se le da el nombre de absorción. Dentro de cada uno de los estados existen distintos niveles vibracionales, siendo siempre el más bajo desde donde se producirá la caída a otro estado (relajación vibracional).

Las moléculas en estado excitado son muy inestables, por lo que tienen tiempos de vida media muy cortos (del orden de ns en el caso de los singletes y de μ s en los tripletes). Hay varias posibilidades para la desactivación de dichos estados[24]:

1. Reaccionar con moléculas que se encuentren en el medio y generar nuevos productos
2. Desactivación por conversión interna en forma de calor \rightarrow proceso no radiativo. Se produce desde S_1 a S_0 (del estado excitado singlete al estado fundamental).
3. Cruce intersistema con paso del S_1 al T_1 . Inversión de spin
4. Desactivación por proceso radiativo. La molécula cae del S_1 al S_0 (del estado excitado singlete al estado fundamental) emitiendo fluorescencia. O también puede caer desde el T_1 al S_0 emitiendo fosforescencia (del estado excitado triplete al estado fundamental). En este último hay una inversión de spin, por lo que este tipo de procesos son más lentos.

1.8 Estado del arte

Este trabajo se ha realizado en el Instituto de Tecnología Química (ITQ) de la Universitat Politècnica de València (UPV), concretamente en el grupo especializado en fotoquímica. Una de las líneas de este grupo consiste en realizar estudios de degradación de contaminantes presentes en las aguas empleando fotocatalizadores orgánicos. Artículos publicados en revistas de alto impacto, ponen de manifiesto la importancia del desarrollo de nuevos fotocatalizadores con el fin de intentar reducir los contaminantes presentes en dichas aguas residuales[25],[26],[27].

El fotocatalizador que se va a utilizar para tratar de eliminar los contaminantes anteriormente mencionados es la Eosina Y (EOY) cuyo máximo de absorción está en 530 nm. Es un colorante orgánico con carácter ligeramente ácido, soluble en alcoholes y sustancias alcalinas. Se lleva empleando desde hace tiempo en la industria textil, en biología y en histología[28]. Uno de los principales motivos por el cual se decidió emplear este colorante, es que aún no había sido estudiado como fotocatalizador en la fotodegradación de contaminantes, lo que ha permitido abrir una nueva línea de investigación.

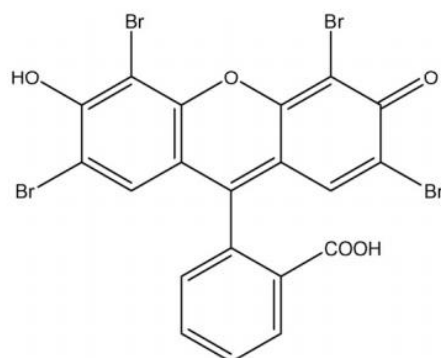


Figura 12: Eosina Y

A cerca de la degradación de los contaminantes escogidos para este trabajo (P, OPP, TCP, PCP) se sabe poco, ya que son otros derivados fenólicos los que han sido estudiados en el grupo. El reto consistía en estudiar la degradación de todos ellos en sistemas heterogéneos que contuvieran los cuatro contaminantes.

Todo esto hizo pensar que el estudio de la fotodegradación de estos contaminantes mediante un colorante orgánico (como la Eosina Y) puede ser de gran interés. Lo primero que se hizo fue estudiar la Eosina Y termodinámicamente para comprobar que el fotocatalizador que se iba a emplear cumplía con los requisitos necesarios para la degradación de los contaminantes.

En las siguientes tablas se presentan los potenciales de reducción correspondientes a los contaminantes estudiados *tabla 2* que fueron determinados con anterioridad por una doctoranda del grupo y en la *tabla 3* los potenciales de reducción de la Eosina Y (EOY) obtenidos en la bibliografía [29].

La *tabla 4* muestra los valores de energía de singlete y triplete de la Eosina Y (EOY) también obtenidos en la bibliografía [29] y que serán necesarios al realizar los cálculos termodinámicos que se mostrarán en las siguientes páginas.

Potenciales de reducción de los contaminantes	
Contaminantes	E° (V)
(P ⁺ / P)	0,66
(OPP ⁺ / OPP)	1,15
(TCP ⁺ / TCP)	1,13
(PCP ⁺ / PCP)	1,67
(PCP / PCP ⁻)	-0,72
(O ₂ / O ₂ ⁻)	-0,33

Tabla 2: Potenciales de reducción de los contaminantes

Potenciales de reducción de la Eosina Y	
Eosina Y	E° (V)
(EOY / EOY ⁻)	-1,08
(EOY ⁺ / EOY)	0,76

Tabla 3: Potenciales de reducción de la Eosina Y [29]

Energías de los estados excitados	
E _{singlete}	2,31 eV
E _{triplete}	1,91 eV

Tabla 4: Energías de los estados excitados

A continuación se muestra la propuesta de mecanismos *figuras 13 y 14* para poder estimar si los procesos de degradación podrían ser viables o no. En primer lugar, el fotocatalizador debe absorber luz para pasar al estado excitado (singlete o triplete). A partir de este estado, se pueden generar tanto el radical anión como el radical catión, obteniéndose como resultados dos ciclos en los que el fotocatalizador actúa de distinta forma. Los cálculos se realizarán teniendo en cuenta estas dos opciones (oxidación y reducción de la Eosina Y desde el estado excitado). Hay que tener en cuenta que el fotocatalizador debe volver a su estado inicial para poder cerrar así cada uno de dichos ciclos.

Por un lado tenemos el ciclo de reducción del fotocatalizador *figura 13* y por tanto de la oxidación de alguno de los contaminantes (formación del radical Eoy⁻). Este para volver a su estado fundamental, deberá ceder un electrón que será aceptado por algún contaminante o por el oxígeno.

Para los cálculos de ΔG°_1 hay que fijarse en el proceso de formación del radical anión $\text{EOY}^* \rightarrow \text{EOY}^-$ y calcular su energía con la ecuación (1). Para cerrar el semiciclo $\text{EOY}^- \rightarrow \text{EOY}$ se empleará la ecuación (2) para el cálculo de ΔG°_2 .

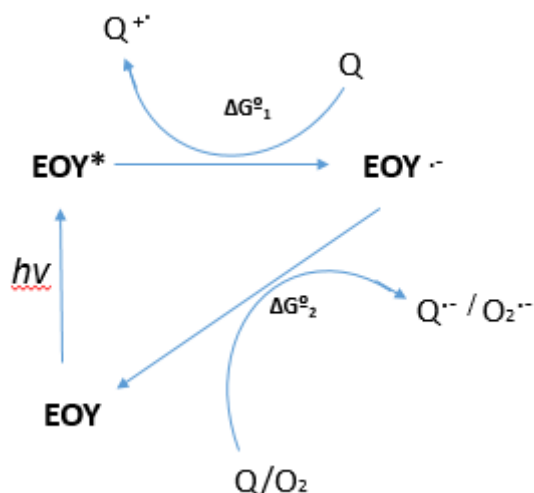


Figura13: Propuesta de la generación del radical anión en la fotodegradación. Q representa el contaminante. ΔG°_1 es la energía libre de Gibbs del semiciclo fotoquímico y ΔG°_2 la energía del segundo semiciclo a partir de la ecuación térmica

Ecuaciones empleadas:

- Ecuación energía libre de Gibbs de transferencia electrónica fotoinducida:

$$\Delta G^{\circ} = - (E^{\circ} (A / A^{\cdot-}) - E^{\circ} (D^{+} / D)) - E^* \quad (1)$$

$E^* \rightarrow$ Energía del estado excitado

- Ecuación energía libre de Gibbs:

$$\Delta G^{\circ} = - (E^{\circ} (A / A^{\cdot-}) - E^{\circ} (D^{+} / D)) \quad (2)$$

ΔG°_1 reducción EOY		
	Singlete (eV)	Triplete (eV)
P	-0,57	-0,17
OPP	-0,08	0,32
TCP	-0,1	0,3
PCP	-0,44	0,84

Tabla 5: Valores ΔG° , obtenidos para la formación del radical anión empleando la ecuación (1) y los valores de las tablas 2,3 y 4

ΔG°_2 (eV)	
O2	PCP
-0,75	-0,36

Tabla 6: Valores de ΔG_2 para el segundo semiciclo de la formación del radical anión. Se han considerado solamente los contaminantes con potenciales de reducción conocidos

Tras observar los cálculos (detallados en ANEXO I) se aprecia que la reducción de la Eosina Y *figura 13* desde el estado excitado singlete está ligeramente favorecida con el P, OPP y TCP. Desde el estado excitado triplete, todos los resultados son endergónicos menos el del P. El PCP es capaz de reducirse, oxidando así al fotocatalizador y devolviéndolo al estado fundamental para cerrar el ciclo.

Por otro lado, se ha propuesto la formación del radical catión $\text{EOY}^* \rightarrow \text{EOY}^{\cdot+}$ en la fotodegradación *figura 14*. Para que se lleve a cabo este mecanismo, alguno de los contaminantes se tiene que reducir. Para cerrar el ciclo (ΔG°_4), el fotocatalizador deberá coger un electrón $\text{EOY}^{\cdot+} \rightarrow \text{EOY}$, oxidándose así algún contaminante.

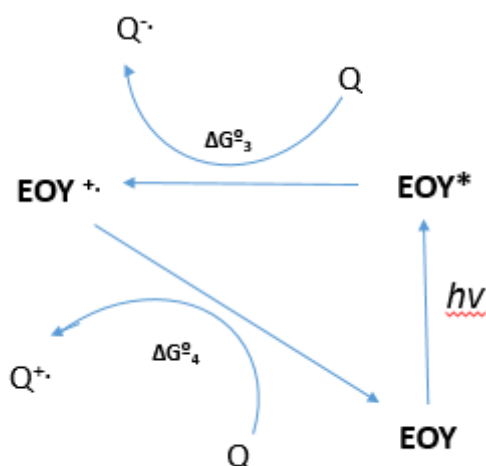


Figura 14: Propuesta de la generación del radical catión en la fotodegradación. Q representa el contaminante. ΔG°_3 es la energía libre de Gibbs de primer semiciclo y ΔG°_4 la energía del segundo semiciclo a partir de la ecuación térmica

Semiciclo oxidación (ΔG°_3) en (eV)		
	O ₂	PCP
Singlete EOY	-1,22	-0,83
Triplete EOY	-0,82	-0,43

Tabla 8: Valores ΔG°_3 obtenidos para la formación del radical catión empleando la ecuación (1) y los valores de las tablas 1,2 y 3

Proceso térmico (ΔG°_4) en (eV)	
P	-0,1
OPP	0,39
TCP	0,37
PCP	0,91

Tabla 9: Valores del proceso térmico empleando la ecuación (2) y los valores de la Tabla 1

Así pues, la formación del radical catión puede ocurrir en presencia tanto de PCP como de oxígeno. También comentar que tanto el OPP como el TCP podrían oxidarse para devolver al fotocatalizador al estado fundamental y así cerrar el ciclo, aunque los valores no son muy favorables, entran dentro del margen de error.

El mecanismo al completo que puede seguir nuestro fotocatalizador viene dado por el siguiente esquema:

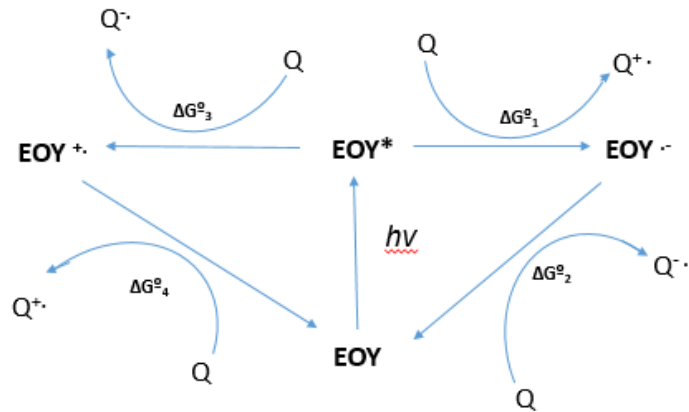


Figura 15: Propuesta del mecanismo completo de la Eosina Y en una fotodegradación. Q representa el contaminante.

2. Objetivos

2.1 Objetivo principal

- El objetivo principal del trabajo es desarrollar nuevos fotocatalizadores heterogéneos derivados de la Eosina Y y estudiar su viabilidad en la fotodegradación de cuatro contaminantes fenólicos como el fenol (P), el *orto*-fenilfenol (OPP), el tricolorofenol (TCP) y el pentaclorofenol (PCP).

2.2 Objetivos específicos

Para llevar a cabo el objetivo principal hay que tener en cuenta una serie de objetivos específicos:

- Sintetizar nuevos fotocatalizadores heterogéneos para soportar la Eosina Y
- Caracterizar mediante distintas técnicas los nuevos fotocatalizadores heterogéneos
- Estudiar la degradación fotoquímica de los contaminantes
- Establecer las condiciones óptimas de operación para llevar a cabo las fotodegradaciones (tiempo de irradiación y ratio de fotocatalizador)

3. Procedimiento experimental

En primer lugar se sintetizaron los distintos soportes a los que se unió posteriormente el fotocatalizador empleado (Eosina Y). Se han empleado 3 tipos de soportes, dos de ellos sintetizados en el laboratorio (micropartículas de sílice y micropartículas sílice con magnetita) y otro comercial (soportes de vidrio comerciales).

3.1 Síntesis de micropartículas de Silice (SiO_2)

Para la síntesis de las micropartículas de sílice se utilizó un balón de reacción de 1 L de capacidad en el que se hicieron reaccionar 500 mL de etanol, 20 mL de tetraetilortosilicato (TEOS) y 87 mL hidróxido amónico (28-30% en agua)[30]. Esta disolución se mantuvo en agitación constante a temperatura ambiente durante 24 horas.

Transcurrido este tiempo en el balón de reacción aparece un precipitado. Para separar las micropartículas sintetizadas, se centrifugó la disolución a 6000 rpm durante 45 min. Se volvió a separar el sobrenadante del sólido, que se lavó y se centrifugó otra vez con etanol 2 veces para eliminar posibles impurezas.

Estas micropartículas se caracterizaron mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y por Dynamic Light Scattering (DLS).

3.2 Síntesis de nanopartículas de Magnetita (Fe_3O_4)

El procedimiento de síntesis de nanopartículas de magnetita descrito en la literatura [31] fue modificado ligeramente.

Para la obtención de nanopartículas de magnetita se añadió a un balón de reacción de 250 mL: 1,5 g de FeCl_2 , 3 g de FeCl_3 y 100 mL de agua desionizada. La mezcla se dejó en agitación durante una hora a 50 °C bajo atmósfera de nitrógeno. Pasada una hora, se añadieron 10 mL de hidróxido amónico (28-30%) (se observó un repentino cambio de color naranja a negro) y se mantuvo en agitación dos horas más. Posteriormente se centrifugó la disolución a 6000 rpm durante 30 minutos y se eliminó el sobrenadante. El sólido obtenido se lavó una vez con agua desionizada y posteriormente dos veces con etanol (lavado a 3000 rpm durante 15 min). Se dejó secar a vacío.

Para caracterizar estas partículas se empleó TEM y DLS.

3.3 Síntesis de micropartículas de Dióxido de Sílice (SiO₂) con (Fe₃O₄)

Para la preparación de este soporte (Fe₃O₄/SiO₂) se sonicaron 0,5 g de nanopartículas de Fe₃O₄ (sintetizadas anteriormente) durante 1 hora en 80 mL de etanol. Una vez bien dispersas se pasaron a un balón de reacción de 100 mL y se le añadieron 9 mL de hidróxido amónico (28-30%) y 1,6 mL de TEOS. Se dejó 12 horas en agitación magnética fuerte. Por último, el producto se recuperó por centrifugación y se lavó 2-3 veces con etanol.

Como se verá posteriormente, esta síntesis no salió como se esperaba, por lo que se cambió el método.

Se pesó la misma cantidad de nanopartículas de Fe₃O₄ y se dispersaron al igual que antes en ultrasonidos durante 1 hora. Ahora bien, transcurrido este tiempo y sin sacar el balón de reacción de los ultrasonidos se añadieron los reactivos pertinentes (9 mL de hidróxido amónico y 1,6 mL de TEOS). Se dejó el baño sonicando durante 4 horas y posteriormente se pasó a agitación magnética vigorosa durante 12 horas más[32]. Por último, se centrifugaron las micropartículas sintetizadas a 6000 rpm durante 30 minutos y se eliminó el sobrenadante. Para eliminar posibles impurezas se realizaron dos lavados con etanol (3000 rpm durante 15 minutos).

Este método fue el que nos dio buenos resultados para sintetizar el soporte que se buscaba.

Estas micropartículas se caracterizaron por TEM.

3.4 Preparación de los soportes de vidrio comerciales

Se precisó de un pre-tratamiento de los soportes de vidrio con el fin de dejar libres los grupos hidroxilos en la superficie que serán los que ejerzan de base anclante para la derivatización *Figura 16*. Para ello se preparó primeramente una disolución "piraña" básica 3:1(NH₄OH 28-30%:H₂O₂ 3:1, v:v) y se dejaron los soportes sumergidos durante 1 hora. Posteriormente se lavaron abundantemente con agua desionizada y se sumergieron 24 horas en HCL 1 M. Una vez a transcurrido este tiempo se volvieron a lavar con agua y se introdujeron en una disolución de ácido sulfúrico y agua desionizada (H₂SO₄ 95-97%: H₂O ,1:1, v:v), además se le añadió una pequeña cantidad de persulfato de amonio. Se dejan los vidrios inmersos una hora, se lavaron con etanol y se guardaron a vacío [33].

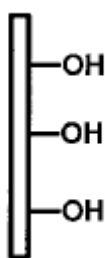


Figura 16: Grupos hidroxilo libres en la superficie después del pre-tratamiento

Una vez completado todo el pre-tratamiento, el siguiente paso fue la derivatización de los soportes de vidrio. Para ello se preparó una disolución al 5% en peso de ATS (aminotrietoxisilano) en tolueno anhidro[33]. Para ello se emplearon 300 mL de tolueno y 14,19 mL de ATS. Se mezcló en un balón de 500 mL y se dejó en agitación 1 hora en atmósfera de N₂. Una vez transcurrido el tiempo, se sumergieron los soportes de vidrios en esta nueva disolución y se dejaron pasar 24 horas. Cuando finalizó el tiempo, se sacaron los vidrios de la disolución y se lavaron 2-3 veces con tolueno para eliminar posibles restos de ATS adsorbidos en la superficie *Figura 17*.

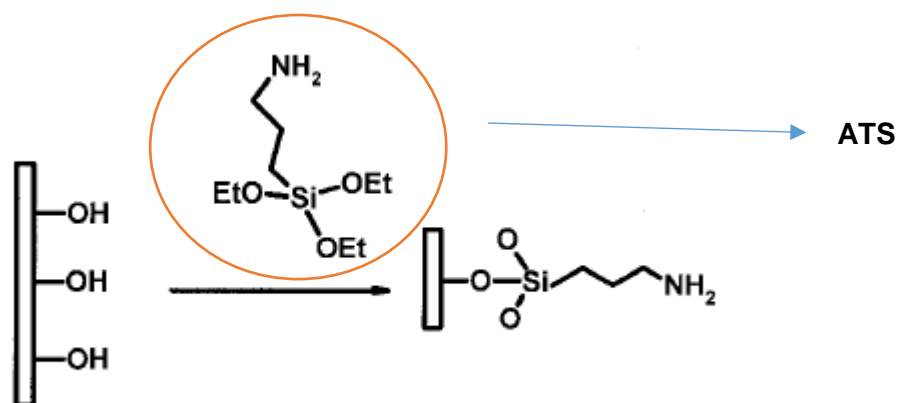


Figura 17: Reacción del ATS con un grupo hidroxilo. Vidrio derivatizado[33]

3.5 Preparación de los nuevos fotocatalizadores heterogéneos

Una de las principales ventajas de trabajar en fotocatalisis heterogénea es la posibilidad de recuperar fácilmente el fotocatalizador (filtración, centrifugación...) y volver a utilizarlo, minimizando así la cantidad de reactivos empleados y contribuyendo a la química sostenible. Para poder heterogeneizar nuestro

fotocatalizador, es necesario anclarlo covalentemente a los soportes que previamente se han sintetizado.

3.5.1 Fotocatalizador 1: Anclaje de la Eosina Y (EOY) a las micropartículas de Sílice

Se realizaron varias pruebas para intentar fijar nuestro fotocatalizador a las micropartículas de SiO₂.

1. En primer lugar se utilizaron 2 g de micropartículas ya sintetizadas anteriormente. Estas se dispersaron sonicando en 167 mL de etanol y se le añadieron 1,03 mmoles de ATS. Se dejaron 24 horas en agitación magnética con el fin de que el ATS se hubiese adherido a la superficie lo más homogéneamente posible. Por último se le añadieron 1,03 mmoles de Eosina Y, EDC•HCL y 1-metilimidazol en relación molar 1:1,1:1,1 dejándolo en agitación 12 horas más. Se centrifugaron y se lavaron con etanol.
2. En segundo lugar se volvieron a sintetizar micropartículas de dióxido de sílice [30], pero se siguió un proceso diferente para unir el fotocatalizador. Se calcularon las proporciones adecuadas para 500 mL (como se explica en el apartado 3.1) pero a su vez se preparó paralelamente un balón de reacción con una disolución que contenía (0,115 g de ATS + 1,5 mg de Eosina Y, 2 mL de Etanol, EDC•HCL y 1-metilimidazol en relación molar 1:1,1:1,1) [30]. Una vez se vio que se había disuelto correctamente, se vertió al balón que contenía las micropartículas y se dejó reaccionando durante 24 horas. Se centrifugaron y se lavaron con etanol.
3. Por último se decidió probar un método “*one-pot*”, es decir, hacerlo reaccionar todo en un mismo balón de reacción. Como se verá posteriormente, empleando el segundo método las micropartículas no se coloreaban apenas, indicando un bajo rendimiento de la reacción, por lo que se decidió aumentar la relación de fotocatalizador. Se emplearon las mismas cantidades que para los soportes de vidrio (14,19 mL de ATS, 4 mmoles (2,6 g) de Eosina Y junto a 0,84 g de EDC•HCL y 0,349 mL de 1-metilimidazol). Se centrifugan y se lavan con etanol.

Para la caracterización de estas micropartículas se empleó el UV-Visible y la Reflectancia Difusa

3.5.2 Fotocatalizador 2: Anclaje de la Eosina Y (EOY) a las micropartículas de Dióxido de Sílice (SiO₂) con (Fe₃O₄)

Para unir el fotocatalizador a este soporte se cogieron 0,5 g de las micropartículas anteriormente sintetizadas (apartado 3.3) y se les añadió una

disolución que contenía 41,75 mL de etanol, 0,25 mmoles de ATS, 0,25 mmoles de Eosina Y, EDC•HCL y 1-metilimidazol en relación molar 1:1,1:1,1. Esta disolución estuvo previamente reaccionando una hora. Posteriormente se dejó una hora en ultrasonidos con el fin de que las micropartículas se dispersaran correctamente. Pasada la hora, se sacaron de ultrasonidos y se dejaron en agitación magnética vigorosa durante 24 horas. Por último, se centrifugaron a 6000 rpm durante 45 minutos, se eliminó el sobrenadante y se lavaron 2-3 veces con etanol.

3.5.3 Fotocatalizador 3: Anclaje de la Eosina Y (EOY) a los soportes comerciales de vidrio

Una vez derivatizados los vidrios, se procedió a intentar fijar covalentemente el fotocatalizador. Los compuestos EDC•HCL (N-(3-dimetilaminopropil)-N'-etilcarbodiimida hidrocloreuro) y 1-metilimidazol son los agentes de acople "*coupling agents*". Son los encargados de catalizar la reacción entre una amina y un ácido carboxílico dando lugar a la formación de la amida.

Para ello, se preparó una disolución de 4 mmoles (2,6 g) de Eosina Y junto a 0,84 g de EDC•HCL y 0,349 mL de 1-metilimidazol (estas cantidades se calcularon en base a la suposición que todo el ATS se había adherido a la superficie del soporte) en 150 mL de agua desionizada. La relación Eosina Y: EDC•HCL /1-metilimidazol es de 1:1,1:1,1 molar. La disolución se vertió en un recipiente con ranuras que facilitaba que las placas de vidrio de mantuvieran ordenadas y se dejó 24 h. Transcurrido este tiempo se extrajeron las placas y se lavaron abundantemente con etanol con el fin de eliminar la posible Eosina Y adsorbida en la superficie. Una vez lavados, se secaron cuidadosamente con papel y se guardaron en el desecador a vacío hasta su uso.

La caracterización de los soportes de vidrios se realizó mediante mediciones del espectro UV-Visible antes y después del proceso de anclaje.

3.6 Caracterización de las muestras

3.6.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Una de las técnicas con más potencial para la caracterización de micro/nanoestructuras es el TEM. Muchas de las propiedades de las partículas varían en función del tamaño de las mismas, por lo que resulta de gran interés conocer al máximo la estructura de cada una de éstas. El TEM se compone de varios elementos:

- Cañón de electrones
- Lentes magnéticas

- Sistema de vacío
- Placa fotográfica
- Sistema de recogida de datos

El cañón de electrones se encarga de generar dichos electrones que se dirigirán en primera instancia al vacío generado más abajo. El sistema de lentes magnéticas se encargará de dirigir estos haces de electrones a nuestro gusto, es decir, en función de la localización de la muestra o la focalización que deseemos (los electrones interactúan con los campos magnéticos).

Para que se produzca un flujo ininterrumpido de electrones, el TEM debe trabajar a bajas presiones (sistema de vacío). De esta forma se evita que los electrones no pierdan energía cinética al chocar con las moléculas del aire[34].



Figura 18: *Microscopio Electrónico de Transmisión del servicio de Microscopía de la UPV (empleado)*

3.6.2 Dynamic light Scattering

Uno de las técnicas que se propuso utilizar para afirmar que las síntesis de los soportes (apartados 3.1 y 3.2) eran correctas fue el DLS. Con este tipo de caracterización se pueden conocer los tamaños y las distribuciones de partículas en suspensión gobernadas por el movimiento Browniano. Esta técnica consiste en medir la dispersión de la luz que se genera cuando esta choca con los sólidos en suspensión. A partir de esta medida y con la ayuda de una serie de ecuaciones matemáticas (Stokes-Einstein) se pueden calcular las propiedades mencionadas. Los parámetros más influyentes para esta medida son temperatura, viscosidad del disolvente y el radio hidrodinámico de las partículas en suspensión[35].



Figura 19: *DLS empleado*

3.6.3 Reflectancia Difusa

Cuando incide luz sobre un cuerpo o una superficie, parte es reflejada y parte es absorbida. La parte reflejada a su vez se divide en dos, reflectancia especular y reflectancia difusa. La primera de ellas se produce cuando la luz que se refleja lo hace con el mismo ángulo que la incidente pero en sentido opuesto. En cambio, la difusa es aquella que se refleja en muchas direcciones. Para los objetos que tienen superficies muy brillantes, la reflectancia especular es mayor que la difusa, al contrario que las superficies poco brillantes, donde la reflectancia difusa supera a la especular.

Esta técnica ha despertado gran interés sobre todo en el campo de las ciencias agroalimentarias por dos motivos principalmente. El primero es que muchas sustancias naturales se comportan como reflectores difusos y tienen superficies que presentan dificultades si se las quiere estudiar con otros métodos. Y en segundo lugar, que se trata de una técnica no invasiva, conservadora y no destructiva[36].

La energía total reflejada por la muestra es la suma de la reflexión especular más la difusa, siendo esta última absorbida temporalmente por la muestra y luego re-emitida, dándonos información útil acerca de la naturaleza o composición de la muestra[37].

En nuestro caso, se empleará esta técnica para caracterizar las micropartículas de SiO₂ con la Eosina Y unida covalentemente.

3.6.5 UV-Visible

Para conocer las longitudes de onda a las cuales absorben radiación nuestros compuestos, se deberán obtener los espectros de absorción de las muestras.

Se trata de medir y cuantificar como se atenúa la radiación al pasar por un compuesto en disolución. El equipo envía un haz de radiación hacia la muestra (barriendo desde los 190 nm hasta 800 nm), donde se relacionará la intensidad

de radiación que llega al detector, con la que se ha absorbido. Este parámetro se puede relacionar directamente con la concentración del compuesto en disolución.

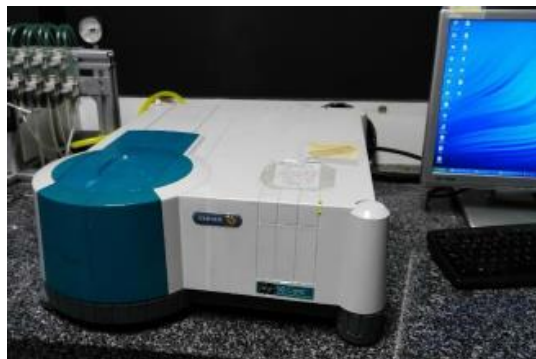


Figura 19: Espectrofotómetro Cary 300 UV-visible (UV0811M209, Varian)

El equipo para hacer las mediciones pertinentes es el de la de la *figura 19*, pero además son necesarias cubetas de cuarzo Suprasil 1x1 cm.

Este método ha sido muy útil para conocer en todo momento las concentraciones de fotocatalizador en las micropartículas, ya que midiendo las absorbancias y conociendo el ϵ (coeficiente de absorción molar), se podía saber la cantidad de Eosina Y soportada.

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C$$

A → Absorbancia

l → Camino óptico (cm)

ϵ → Coeficiente de extinción molar ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)

C → Concentración (M)

3.6.6 Fluorescencia

Para conocer a que longitudes de onda emite nuestro compuesto, es necesario analizar la muestra con un fluorímetro. El equipo excitará esta muestra a una longitud de onda determinada ($\lambda_{excitación}$), y registrará con un detector la emisión ($\lambda_{emisión}$).



Figura 20: Fluorímetro empleado

Fotocatalizador	Eosina Y
$\lambda_{\text{excitación}}$ (nm)	534
$\lambda_{\text{max.emisión}}$ (nm)	541

Tabla 10: Longitudes de onda de excitación y emisión de la Eosina Y

3.6.7 Voltametría cíclica

Esta es una técnica que resulta muy útil en el ámbito de la electroquímica, especialmente para estudios redox, propiedades electrocatalíticas etc.

Se basa en aplicar un barrido de potencial al electrodo de trabajo tanto en el sentido directo como en el inverso, midiendo a su vez la variación de la intensidad de corriente. Gracias a la voltametría cíclica se pueden observar los potenciales (tanto anódicos como catódicos) en donde se producen las reacciones redox de las especies que queremos analizar.

Es una técnica bastante sensible a los cambios, es decir, variando por ejemplo la velocidad de barrido se pueden obtener resultados diferentes. Además, los resultados pueden oscilar más si no controlamos bien parámetros como pH, concentración de electrolito, temperatura, etc [38].

3.7 Fotodegradaciones

3.7.1 Preparación de rectas de calibrado

La monitorización de las fotodegradaciones se llevará a cabo mediante HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*) figura 21. Mediante esta técnica se podrá tener un seguimiento de la concentración de los contaminantes respecto al tiempo. Para ello, se precisa de rectas de calibrado de cada uno de dichos contaminantes, ya que así podremos relacionar directamente el área bajo la curva de cada señal con la concentración. Para preparar estas rectas, se precisaron disoluciones madre (P, OPP, TCP, PCP). Exceptuando el PCP, las demás disoluciones fueron 0,05 M con una mezcla 4:1 acetonitrilo-agua. El PCP se tuvo que disolver en DMSO a una concentración de 0,005 M (problemas de solubilidad). Posteriormente se prepararon 5 disoluciones de concentraciones comprendidas entre $4,92 \cdot 10^{-5}$ y $8 \cdot 10^{-4}$, así se obtuvieron 5 viales de distintas concentraciones de contaminante que nos permitieron relacionar áreas y concentraciones. A estas disoluciones se les añadió 0,1 mL de *p*-Xileno que actuaba como patrón interno (de concentración $3,24 \cdot 10^{-4}$) en 4:1 acetonitrilo-agua tabla 11.

vial Cont.	Concentración					T.Retención (min)
	1	2	3	4	5	
P	5,05E-05	1,01E-04	2,48E-04	5,05E-04	7,99E-04	2,4
OPP	4,99E-05	9,98E-05	2,49E-04	4,99E-04	7,98E-04	3,9
TCP	5,00E-05	1,00E-04	2,50E-04	5,00E-04	8,00E-04	4,9
PCP	4,92E-05	9,85E-05	2,46E-04	4,92E-04	7,80E-04	8,5

Tabla 11: Concentraciones de cada uno de los viales para las rectas de calibrado y tiempos de retención de cada contaminante.

Para llevar a cabo una buena monitorización de las fotodegradaciones, hace falta un método de análisis que se adapte bien a nuestras muestras. Hay que fijar varios parámetros tales como los que se muestran en la *Tabla 12*

Eluyente	Acetonitrilo-agua (70-30%)
λ de detección	215 nm
Flujo	1,5 mL/min
Volumen inyectado	5 μ L

Tabla 12: Características del método en HPLC empleado



Figura 21: HPLC Agilent Technologies 1100 series

3.7.2 Ensayos de fotodegradación

Para empezar los ensayos de fotodegradación el primer paso a realizar fue la preparación de disoluciones de los contaminantes. Para ello se prepararon disoluciones madre de los contaminantes (P, OPP, TCP) de concentración $1 \cdot 10^{-2}$ M en acetonitrilo:agua 4:1. Como el PCP es muy difícil de solubilizar, se transvasó directamente a un matraz aforado de 100 mL (13,3 mg) y se le añadieron 25 mL de DMSO. Una vez disuelto, se añadió 1 mL de cada disolución madre de los otros contaminantes y se enrasó el balón hasta 100 mL con agua desionizada, quedando una concentración final de $1 \cdot 10^{-4}$ M para cada contaminante.

Una vez listas las disoluciones con los contaminantes, se hicieron ensayos variando la concentración de micropartículas con el fin de estudiar y optimizar las condiciones para las fotodegradaciones. Para la monitorización del proceso se extrajeron alícuotas de cada uno de los ensayos de 0,8 mL y se hicieron pasar por un filtro de jeringa de $0,45 \mu\text{m}$ de luz de poro a un vial de 5 mL. De aquí, se cogieron 0,5 mL que se añadieron a un vial de HPLC y se le adicionó 0,1 mL de patrón. El proceso de filtrado elimina las micropartículas en suspensión que pueden precipitar en la columna del HPLC.

Para las fotodegradaciones se emplearon LED's de longitud de onda 530 nm (en el rango donde absorbe la Eosina Y) anclados en el interior de un tubo de PVC con la intención que la muestra estuviera irradiada homogéneamente *Figuras 22-24*.



Figura 22: Fotorreactor apagado

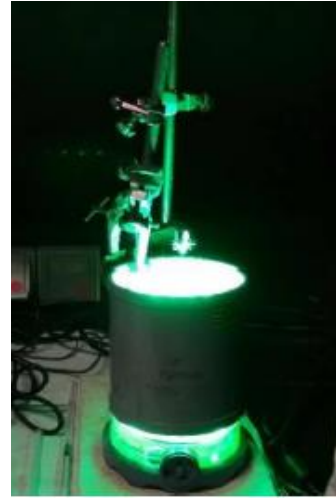


Figura 23: Fotorreactor encendido

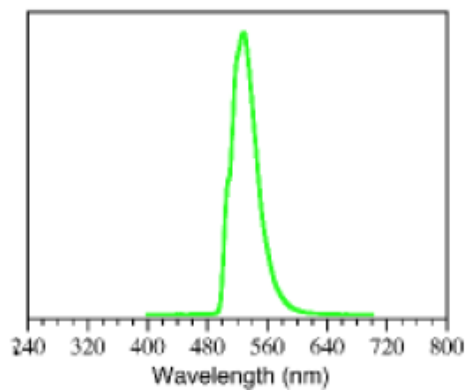


Figura 24: Espectro de emisión del fotorreactor empleado. ($\lambda_{max}=530\text{ nm}$)

Con el fin de optimizar el proceso de fotodegradación y estudiar diferentes parámetros (concentración de micropartículas, ciclos de reutilización de fotocatalizador, influencia de la magnetita...) se realizaron diferentes ensayos que se detallan en las *Tablas 13-16*.

Fotocatalizadores empleados:

Fotocatalizador 1 → EOY anclada a micropartículas de sílice

Fotocatalizador 2 → EOY anclada a micropartículas de sílice con magnetita

Fotocatalizador 3 → EOY anclada a soportes de vidrio comerciales

Fotodegradación → Fotocatalizador heterogéneo 1	
Ensayos	Concentración (mg/mL)
1º ensayo	0,25
2º ensayo	0,5
3º ensayo	5
4º ensayo	5

Tabla 13: *Diferentes ensayos a distintas concentraciones (mg de fotocatalizador por mL de disolución de contaminantes)*

Fotodegradación → Fotocatalizador heterogéneo 2	
Ensayos	Concentración (mg/mL)
1º ensayo	0,25
2º ensayo	5
3º ensayo	5

Tabla 14: *Diferentes ensayos a distintas concentraciones. (mg de fotocatalizador por mL de disolución de contaminantes)*

Fotodegradación → Fotocatalizador heterogéneo 3		
Ensayos	Nº de placas	Volumen de contaminante $1 \cdot 10^{-4}$ M
1º ensayo	1	30 mL
2º ensayo	2	200 mL

Tabla 15: *Ensayos realizados con el fotocatalizador 3.*

Fotodegradación → Reciclaje del Fotocatalizador heterogéneo 1	
Ensayos	Concentración (mg/mL)
1º ciclo	5
2º ciclo	5
3º ciclo	5

Tabla 16: *Ciclos de reciclaje del fotocatalizador 1 (mg de fotocatalizador por mL de disolución de contaminantes)*

Cabe mencionar alguno de los problemas que se tuvieron para realizar las pruebas de fotodegradación con el fotocatalizador 3. Tienen unas dimensiones de 75 x 25 mm, por lo que si se introducen en un vaso de precipitados de manera vertical se necesita mucho volumen para cubrirlos por completo. En uno de los ensayos que se realizó de esta manera, se emplearon dos placas, con el fin de que la relación fotocatalizador-volumen de contaminante aumentara. Visto que se utilizaba un volumen muy elevado de contaminante, se decidió probar con una placa Petri. Se sumergió un soporte comercial en una de estas placas y se le añadió un volumen de contaminante de 30 mL, consiguiendo cubrir al completo dicho soporte. Siempre con agitación magnética.

Se tuvo un problema adicional con el último ensayo, ya que al no estar tapada la placa con Parafilm, y con el aumento de temperatura que generan los LED's, se evaporó parte de la muestra. Esto generó un aumento de la concentración de los contaminantes a partir de las 4 horas. Por tanto estos valores se descartaron. Los valores que se han empleado para representar la degradación de los contaminantes son los anteriores a las 4 horas.

Para estudiar la viabilidad del fotocatalizador en varios ciclos, se procedió de la siguiente forma. Una vez finalizado el primer ensayo, el vial con la disolución se llevó a ultrasonidos para dispersar bien las microparticulas, ya que debido a la agitación podían haber quedado en la pared de vial, o formando aglomerados. Posteriormente, cuando estuvieron bien dispersas se llevaron a un vial apto para la centrifuga y se dejaron 30 min a 6000 rpm. Una vez transcurrido este tiempo, se eliminó el sobrenadante y se añadió el mismo volumen de contaminante fresco en ese mismo vial. Se volvieron a sonicar para su dispersión y se pasaron finalmente al vial en donde se volvieron a irradiar. Este procedimiento se repitió tantas veces como ciclos se estudiaron. Para controlar que no se perdió fotocatalizador, la muestra se pesó tanto al principio como al final y se observó que el peso del fotocatalizador junto con el mismo volumen de contaminantes era el mismo.

3.7.3 Pruebas control: Homogénea, oscuridad y fotólisis

Es necesario realizar siempre unos ensayos control que ayudan a determinar que el fotocatalizador es la clave del proceso. Por ello es necesario jugar con una serie de parámetros tales como:

- Ausencia de fotocatalizador (fotólisis)
- Ensayos en oscuridad
- Comparación de resultados en homogéneo

Todos estos ensayos nos proporcionan información valiosa de cómo se comportan tanto los contaminantes como los fotocatalizadores en distintas condiciones de irradiación.

Para el control en homogénea se tuvo que calcular que concentración de Eosina Y estábamos irradiando en los ensayos, ya que al trabajar en heterogéneo es más complicado de cuantificar. Para ello se prepararon dos disoluciones en etanol, una de ellas con el fotocatalizador heterogéneo y otra solo con Eosina Y. Estas dos disoluciones se llevaron a UV-Visible para comprobar que tenían una absorbancia menor que 1 (ya que así aseguramos la relación lineal de la absorbancia con la concentración). Una vez comprobado esto, mediante proporciones se recalculó la cantidad de Eosina Y para realizar el ensayo en homogéneo en condiciones de concentración análogas a las empleadas con las de concentración de fotocatalizadores heterogéneos.

Control homogénea		
	Concentración (mg/mL)	Absorbancia
Fotocatalizador 1 (dilución 1/25)	0,2	0,35
EOY	0,004	0,344

Tabla 17: Concentraciones y absorbancias para el cálculo de la concentración de Eosina Y en el control en homogéneo

Para recalculer la cantidad necesaria de Eosina Y que se tiene que emplear para el control en homogéneo hay que fijarse en la *Tabla 17*. Con 0,004 mg/mL se obtiene una absorbancia de 0,34, por tanto se calcula la cantidad de fotocatalizador que se necesita para que la absorbancia llegue a los 0,35.

$$0,004\text{mg/mL} \rightarrow 0,344; X \rightarrow 0,35$$

$$X = 0,0042 \text{ mg/mL}$$

Como la dilución del fotocatalizador 1 estaba realizada 1/25 (mg/mL), el resultado del cálculo anterior se tiene que multiplicar por 25. Así se obtiene la concentración exacta que hay que emplear para el control en homogénea.

$$X = 0,0042 * 25 = 0,103 \text{ mg/mL}$$

Para el control en oscuridad se vierten en un vial 15 mL de disolución de contaminantes de concentración $1 \cdot 10^{-4}$ M y se le añaden 75 mg de micropartículas con fotocatalizador (concentración de 5 mg/mL). El vial se protege de la luz y se deja en agitación magnética. El procedimiento a seguir para extraer muestra es el mismo que en el apartado 3.7.2.

Para el ensayo de fotólisis, se tomó un volumen de 15 mL de disolución de contaminantes de concentración $1 \cdot 10^{-4}$ M. Se introdujo el vial dentro del fotorreactor de 530 nm y se tomaron muestras durante un período de tiempo. Para cada toma de muestra, se extrajo un volumen de 0,5 mL y se trasvasó a un vial. En este vial se le añadió 0,1 mL de patrón y se selló. Aquí no es necesario filtrar la muestra, ya que no hay sólidos en suspensión que puedan afectar al equipo de HPLC. La irradiación se llevó a cabo al aire tal como se realizaron con los fotocatalizadores heterogéneos

4. Resultados y discusión

4.1 Micropartículas de Sílice (SiO₂)

La caracterización de estas micropartículas se ha llevado a cabo mediante DLS y TEM

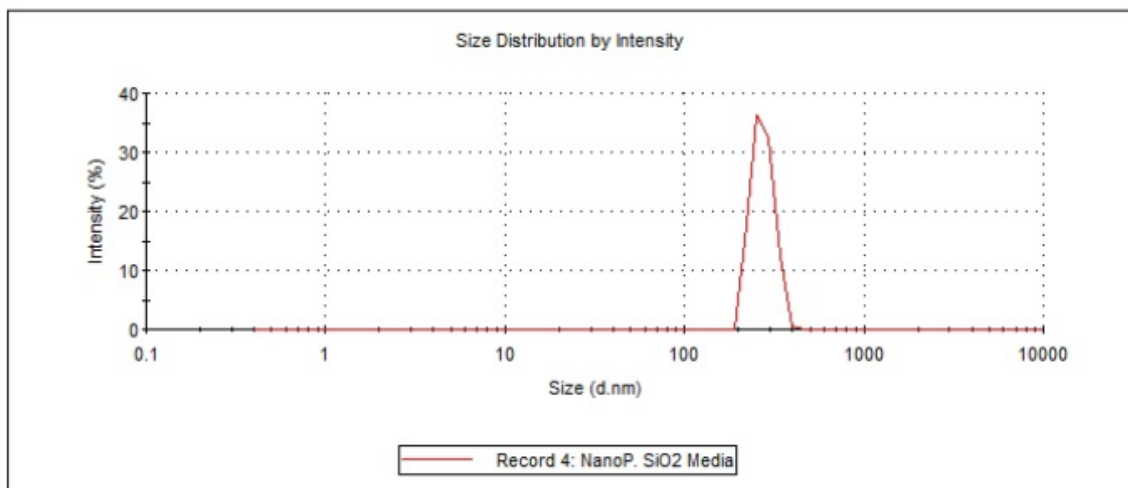


Figura 25: Resultados del DLS para las micropartículas de Sílice

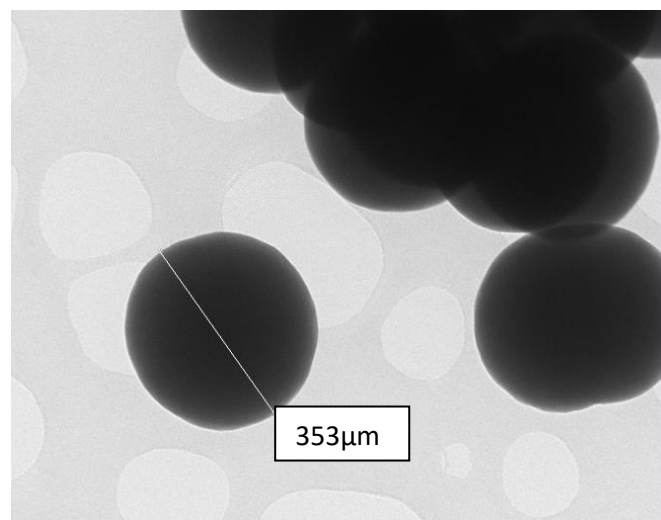


Figura 26: Imagen del TEM de las micropartículas de SiO₂ a 20 kV.

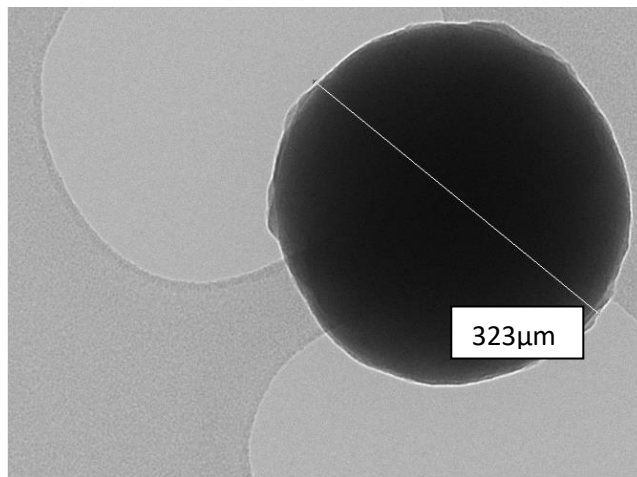


Figura 27: Imagen del TEM de las micropartículas de SiO_2 recubiertas con ATS a 40 kV.

Como se observa en la *figura 25* la distribución de tamaños de las micropartículas de sílice es uniforme. Mediante este ensayo también se puede observar el tamaño de las micropartículas sintetizadas, con un valor aproximado de 400 μm .

En la *figura 26* se observa la forma esférica de las micropartículas de sílice que se han sintetizado de tamaño 353 μm . En la *figura 27* también se observa una micropartícula de sílice, pero con la diferencia que a esta ya se le ha añadido el ATS en la superficie.

La diferencia entre los tamaños obtenidos de las micropartículas puede venir debido a que para el ensayo de DLS no se seleccionó el disolvente adecuado, o no se tuvieron suficiente tiempo en ultrasonidos, por lo se pudieron formar aglomerados. También es cierto que el DLS tiene en cuenta la “esfera” de solvatación de la partícula, por lo que si hay una ligera diferencia en la superficie de esta puede afectar directamente a la medida. De ahí el ligero aumento de tamaño respecto a los resultados obtenidos en el TEM.



Figura 28: Imagen de las micropartículas de SiO_2

4.2 Nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4)

La caracterización de estas nanopartículas se ha llevado a cabo mediante DLS y TEM

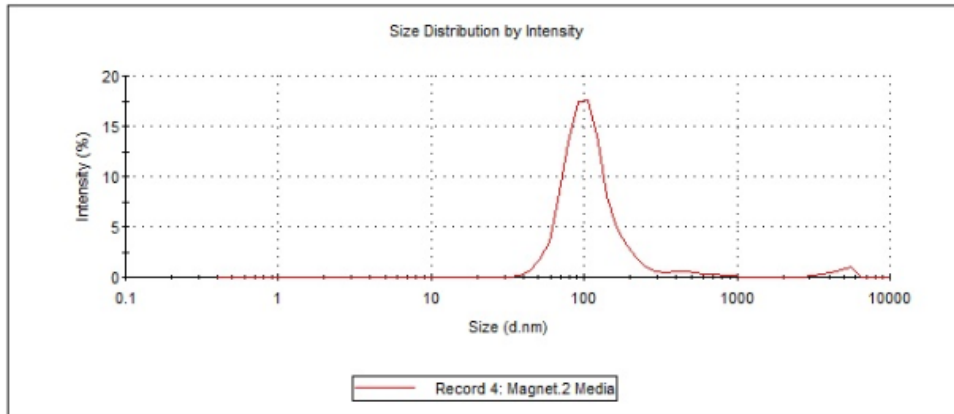


Figura 29: Resultados del DLS para las nanopartículas de magnetita

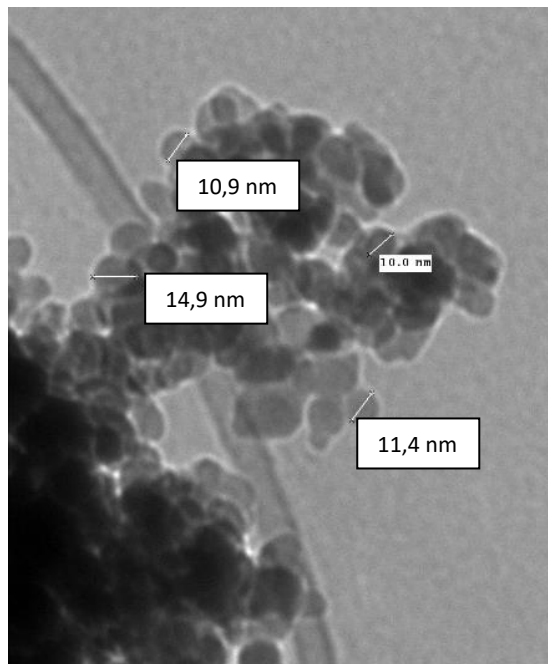


Figura 30: Imágenes del TEM de las nanopartículas de magnetita Fe_3O_4 a 150 kV

Como se observa en la *figura 29* la distribución de tamaños de las nanopartículas de magnetita es uniforme. Comparando los tamaños de partícula obtenidos en el DLS y en el TEM, se puede ver que no coinciden. Esto puede ser debido a que el DLS tiene en cuenta la “esfera” de solvatación de la partícula, por lo que dependiendo de qué características tiene la superficie, da un resultado u otro. También cabe la posibilidad que no se dispersaran bien y se formaran aglomerados y por eso tenemos tamaños de partículas más elevados que en el TEM *figura 30*.

4.3 Micropartículas de Sílice con magnetita (Fe_3O_4)

La caracterización de este soporte se hizo por TEM.

Como se observa en las *figuras 31 y 32* se consiguió recubrir las nanopartículas de magnetita con sílice (apartado 3.3). Lo primero que cabe comentar, es que a diferencia de las otras partículas, éstas no tienen una forma definida.

También mencionar que estas partículas son las que se obtuvieron en la síntesis con ultrasonidos, ya que como se ve en la *figura 33*, las que se sintetizaron en primer lugar con agitación magnética no salieron bien. Se observa en esta figura que por una lado están las micropartículas de sílice y por otro las de magnetita, pero no una dentro de la otra como en las *figuras 31 y 32*. Así pues, se ha podido ver que empleando los ultrasonidos como medio de agitación, se obtiene el resultado deseado.

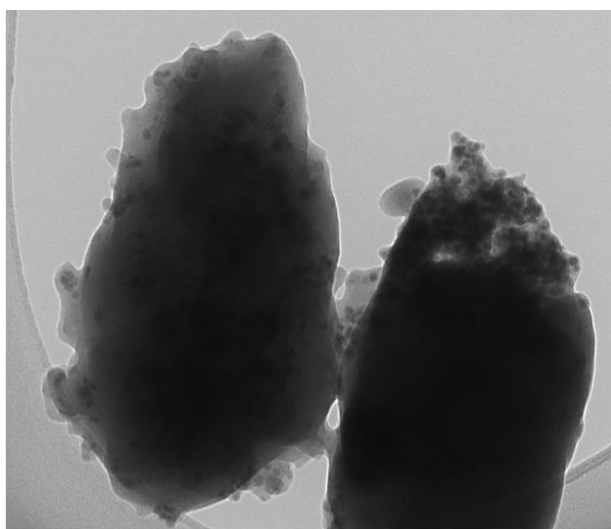


Figura 31: Imagen del TEM de las nanopartículas de magnetita recubiertas de sílice a 25 kV

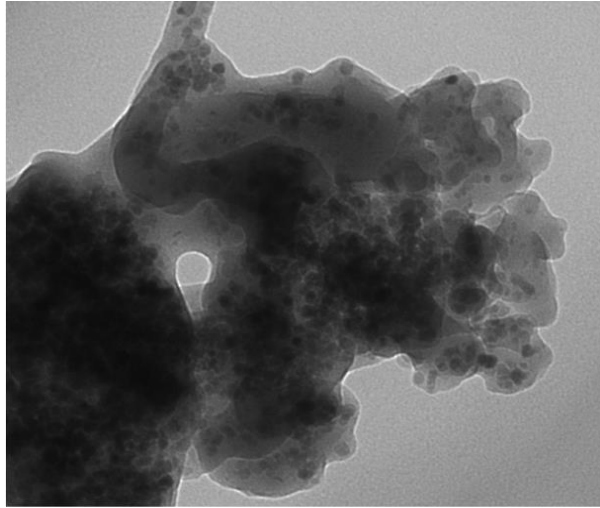


Figura 32: Imagen del TEM de las nanopartículas de magnetita recubiertas de sílice a 40 kV

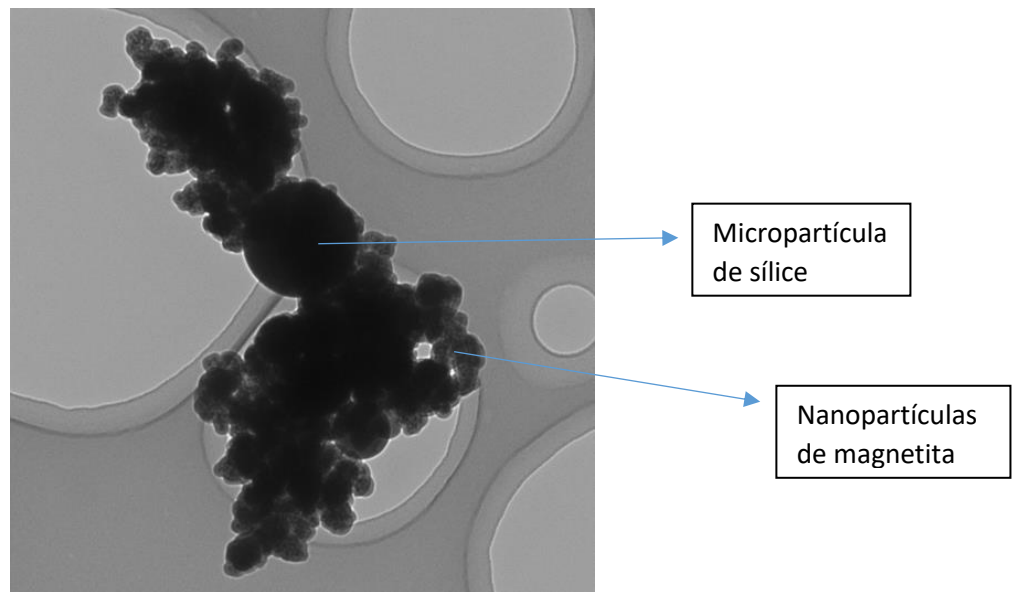


Figura 33: Imagen del TEM de la síntesis fallida del nanopartículas de magnetita recubiertas de sílice a 10 kV

4.4 Caracterización de los contaminantes

4.4.1 UV-Visible

A continuación se presentan los espectros de absorción de cada contaminante por separado *figura 34* y en disolución todos juntos *figura 35*

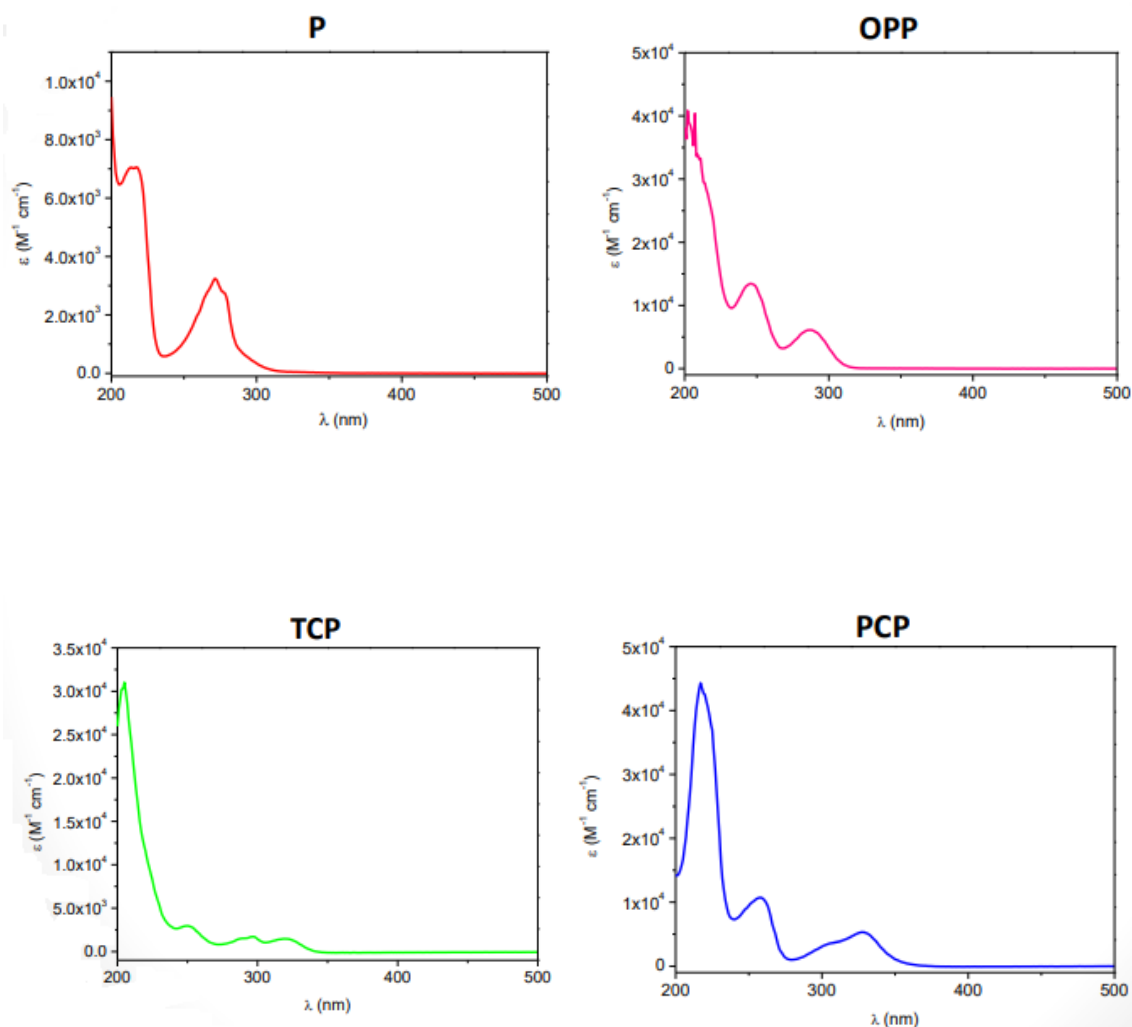


Figura 34: Absortividad molar de cada uno de los contaminantes empleados por separado.

En la *Figura 34* se puede apreciar que ninguno de los contaminantes que se han utilizado absorbe radiación en el rango del visible (400-800nm). Este hecho hace que estos contaminantes no interfieran a la hora de absorber luz en el visible, dónde si lo hace el fotocatalizador empleado.

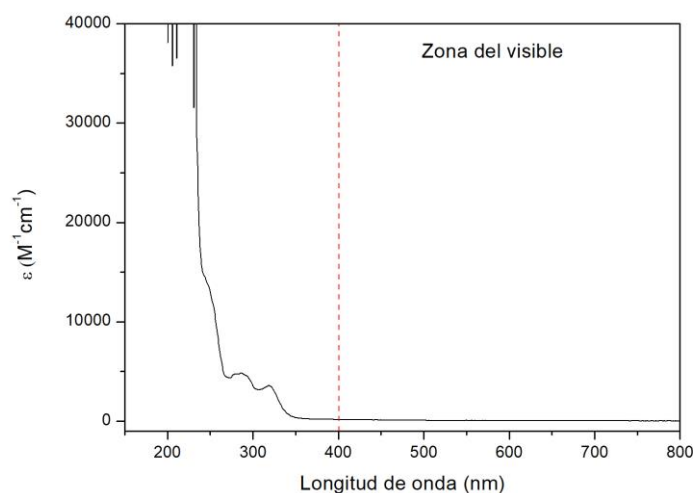


Figura 35: Absortividad molar de la mezcla de los contaminantes en disolución.

En la *Figura 35* se corrobora que la disolución de los contaminantes no absorbe en el rango visible.

4.5 Espectros de emisión y excitación de la Eosina Y (EOY)

En la *figura 36* se muestra el espectro de absorptividad molar para la Eosina Y, con su máximo alrededor de los 530 nm.

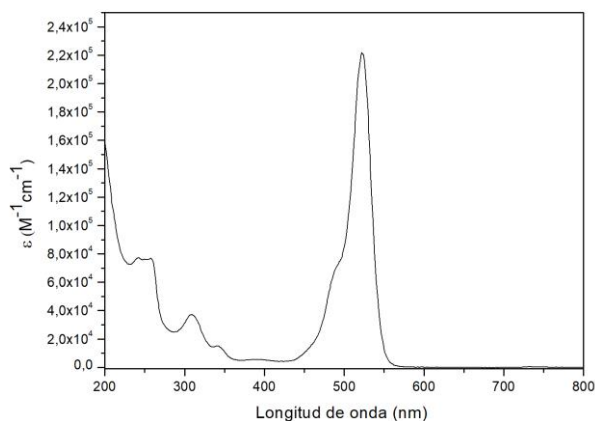


Figura 36: Absortividad molar de la Eosina Y. Disolución $CH_3CN: H_2O$ (4:1)

Se observa perfectamente la banda característica del fotocatalizador a 530 nm. A esta longitud de onda irradiaremos utilizando las lámparas de LED's de 530 nm.

También se registró el espectro de emisión de la Eosina Y, representado junto con el de excitación en la *figura 37*

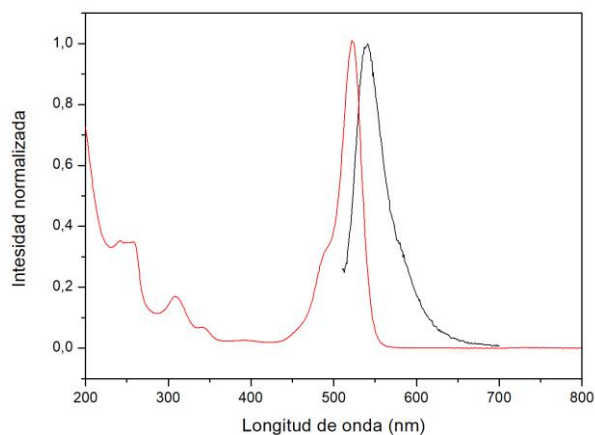


Figura 37: Espectro de emisión de fluorescencia y de excitación al aire. $\lambda_{excitación} = 534 \text{ nm}$ (rojo), $\lambda_{max.emisión} = 541 \text{ nm}$ (negro)..

4.6 Caracterización de los nuevos fotocatalizadores heterogéneos

4.6.1 Fotocatalizador 1: Eosina Y (EOY) anclada a micropartículas de sílice

Este fotocatalizador se ha caracterizado por reflectancia difusa y por UV-Visible.

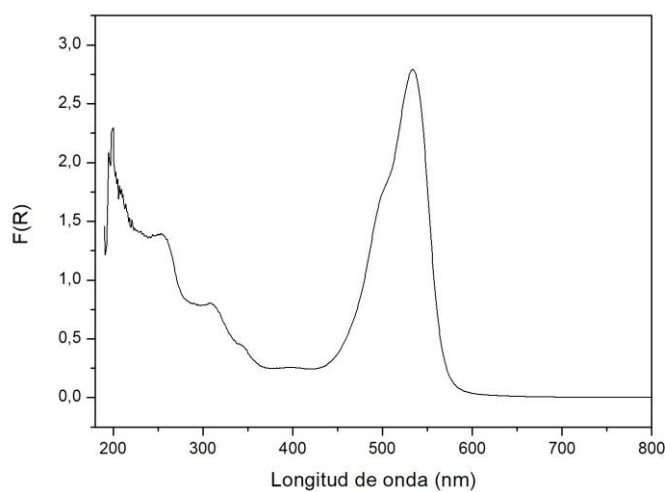


Figura 38: Ensayo de reflectancia difusa del fotocatalizador 1

Como se observa en la *figura 38* el máximo se encuentra en la zona de los 530 nm, donde tiene el pico característico la Eosina Y. Este ensayo nos está indicando que se ha conseguido unir de forma efectiva la Eosina Y en la superficie de las micropartículas de sílice.

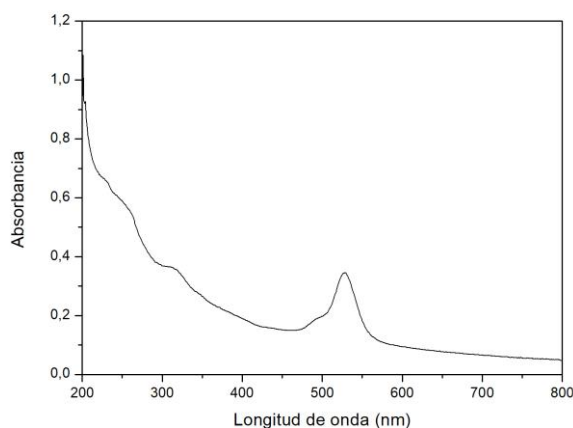


Figura 39: UV-Visible (cualitativo) del fotocatalizador 1

El ensayo de la *figura 39* se ha realizado para caracterizar en disolución las micropartículas de sílice con el fotocatalizador. Como se aprecia, el pico característico de la EOY sale correctamente a 530 nm, cosa que cabía esperar, pues al diluir las partículas en etanol y dispersarlas, la disolución tomaba el color característico de la EOY.

El aumento de la absorbancia en longitudes de onda inferiores puede darse debido a la dispersión de la luz que generan las micropartículas de sílice que hay en suspensión.



Figura 40: Fotocatalizador 1 dispersado en la mezcla de los cuatro contaminantes

4.6.2 Fotocatalizador 2: Eosina Y (EOY) anclada a micropartículas de sílice con magnetita

La geometría y la forma de estas partículas es la que se ha visto en las *figuras 31 y 32*, ya que son las mismas pero con un recubrimiento de fotocatalizador (apartado 3.5.3). Así pues, se hizo la caracterización por TEM y por UV-Visible.

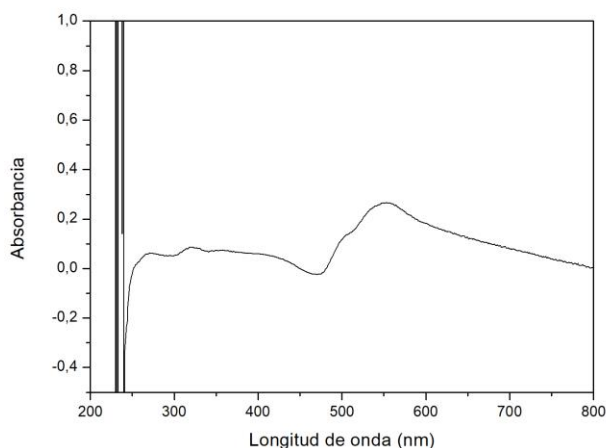


Figura 41: Absorbancia del fotocatalizador 2

El ensayo de la *figura 41* se repitió numerosas ocasiones con el fin de comprobar si había algún tipo de error en la medida o en la preparación de la muestra. El espectro de absorción que daba en las distintas pruebas era el mismo, por lo que se concluyó que no era fallo metodológico. El aumento de absorción en la zona de 530-550 nm está, y es el característico a la EOY, aunque ahora sin una banda bien definida. Esto puede deberse a la interacción de las nanopartículas de magnetita que generan dispersión de la radiación, o a otro tipo de interacciones electromagnéticas del que no tenemos conocimiento.

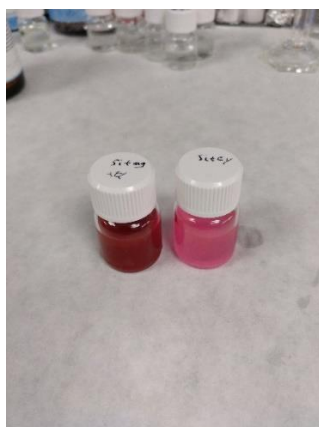


Figura 42: Disoluciones de los fotocatalizadores 1 y 2. Fotocatalizador 2 (izquierda) y Fotocatalizador 1 (derecha).

Una de las ventajas de trabajar en heterogéneo y además con partículas de carácter magnético, es la facilidad que representa la eliminación del fotocatalizador del medio. Con la ayuda de un imán se observó la rapidez con la que las partículas se van a una esquina del vial, en donde se pueden retirar de manera sencilla. *Figura 43.*

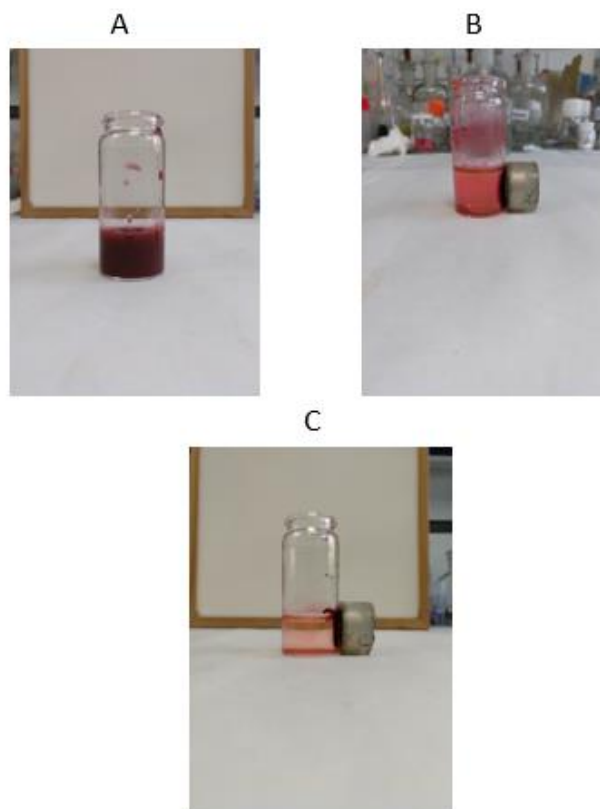


Figura 43: Recuperación del fotocatalizador 2 con un campo magnético externo. A) $t= 0$ min ; B) $t= 1$ min ; C) $t= 5$ min

4.6.3 Fotocatalizador 3: Eosina Y (EOY) soportada en vidrios comerciales

La caracterización de este soporte se llevó a cabo mediante UV-Visible

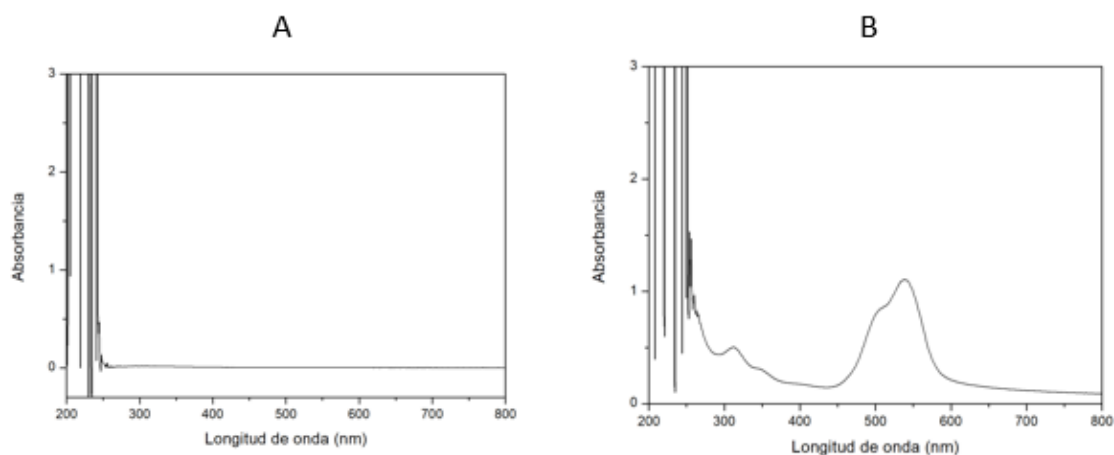


Figura 44: A) *Fotocatalizador 3 pre-tratado*; B) *Fotocatalizador 3 derivatizado y con EOY*

Como se observa en la *figura 44*, hay una clara evidencia de que tenemos el fotocatalizador unido a la superficie del soporte de vidrio, ya que la banda característica de la EOY aparece 530 nm.

Estos fotocatalizadores dieron algunos problemas con la caracterización. Uno de ellos fue que no tuvimos forma de cuantificar la cantidad total de ATS que se había adherido a la superficie del vidrio, por lo que decidimos suponer que todo se había unido. Partiendo de esta suposición, la cantidad de EOY añadida fue el equivalente molar al total de ATS. Otro de los problemas que hubo con estos soportes fue que dependiendo de en qué posición se colocara el vidrio en el UV-Visible, la concentración variaba. Esto indicó que la superficie no se había recubierto homogéneamente.

Para un correcto uso de este tipo de soportes hará falta una investigación más profunda de cómo mejorar el proceso de anclaje y como intentar homogeneizar la superficie sin que se produzcan aglomerados o espacios sin fotocatalizador. En nuestro caso, simplemente quisimos hacer una pequeña prueba de cómo podían funcionar estos vidrios y de cómo encarar nuevas pruebas para tratar de mejorar estos procesos.

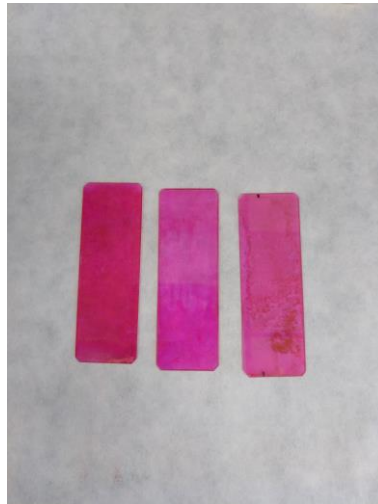


Figura 45: Imagen de distintas muestras de fotocatalizador 3 en el que se aprecia la dificultad en la preparación de muestras reproducibles

4.7 Caracterización de la Eosina Y (EOY) por voltametría cíclica

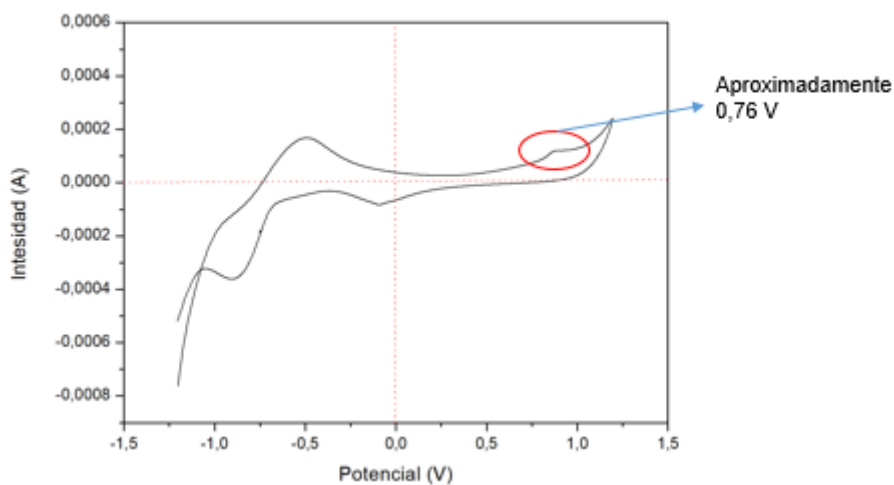


Figura 46: Voltametría cíclica de la EOY. Concentración 10^{-3} M de EOY con tampón de fosfato $2 \cdot 10^{-2}$ M a pH 7

Los datos de la bibliografía[29] que se muestran en la *Tabla 3* varían ligeramente a los obtenidos de forma experimental en el laboratorio. Esto puede deberse a que el ensayo no se ha realizado exactamente en las mismas condiciones, puesto que un ligero cambio de pH, de fuerza iónica o de la concentración del compuesto a analizar puede producir cambios significativos en la medida.

Se observa que el pico anódico (0,76 V) coincide bastante bien, mientras que el pico catódico no se aprecia con exactitud (-1,08 V).

4.8 Fotodegradaciones

4.8.1 Rectas de calibrado

En la *figura 47* se muestran las regresiones lineales de las rectas de calibrado preparadas en el laboratorio. Se representa el cociente entre el área del contaminante y la del patrón interno frente a la concentración del contaminante. Así pues, se obtiene una ecuación lineal que nos permite conocer la evolución de la concentración de los compuestos en cada uno de los ensayos de fotodegradación. Las concentraciones de los analitos y el método que se empleó en el HPLC para llevar a cabo ese proceso se detallan en las *tablas 11 y 12* respectivamente.

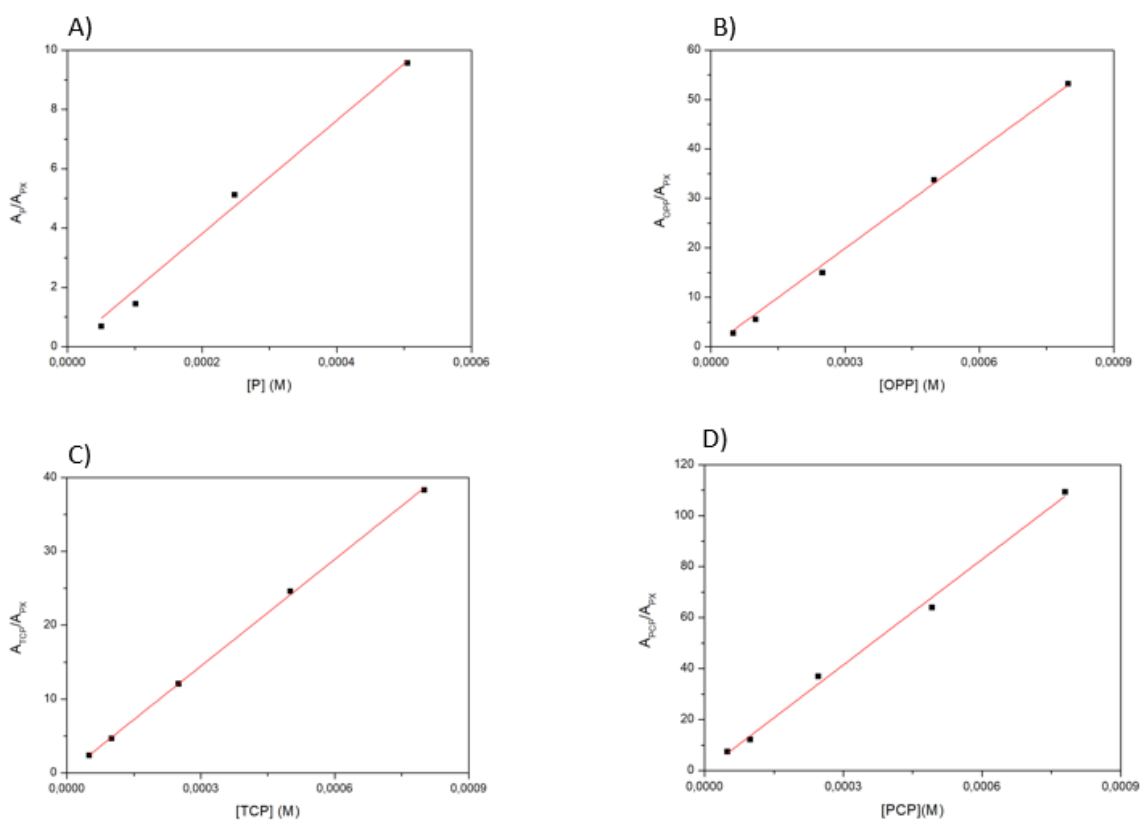


Figura 47: Rectas de calibrado de cada uno de los contaminantes (A) P, (B) OPP, (C) TCP, D) PCP

Los ajustes lineales de detallan en las siguientes ecuaciones:

- $A_P/A_{PX} = 19079 \cdot [P]$ (3)

- $A_{OPP}/A_{PX} = 66342 \cdot [OPP]$ (4)

- $A_{TCP}/A_{PX} = 48209 \cdot [TCP]$ (5)

- $A_{PCP}/A_{PX} = 138106 \cdot [PCP]$ (6)

En todos los casos se obtienen coeficientes de regresión de 0,99, por lo que el ajuste a una recta de la relación entre las áreas y las concentraciones es válido.

4.8.2 Ensayos de fotodegradación con cada uno de los fotocatalizadores

Fotocatalizador 1:

Para probar este fotocatalizador en las fotodegradaciones se realizaron varias pruebas detalladas en la *tabla 13*. En primera instancia se probó con una concentración que resultó ser muy baja, ya que no se apreciaba degradación de todos los contaminantes, solo del PCP. Se probó a aumentar la concentración del soporte 1 obteniendo así mejores resultados. El último ensayo se repitió para comprobar la reproducibilidad. Se tomaron un mayor número de alícuotas para analizar la evolución de la degradación.

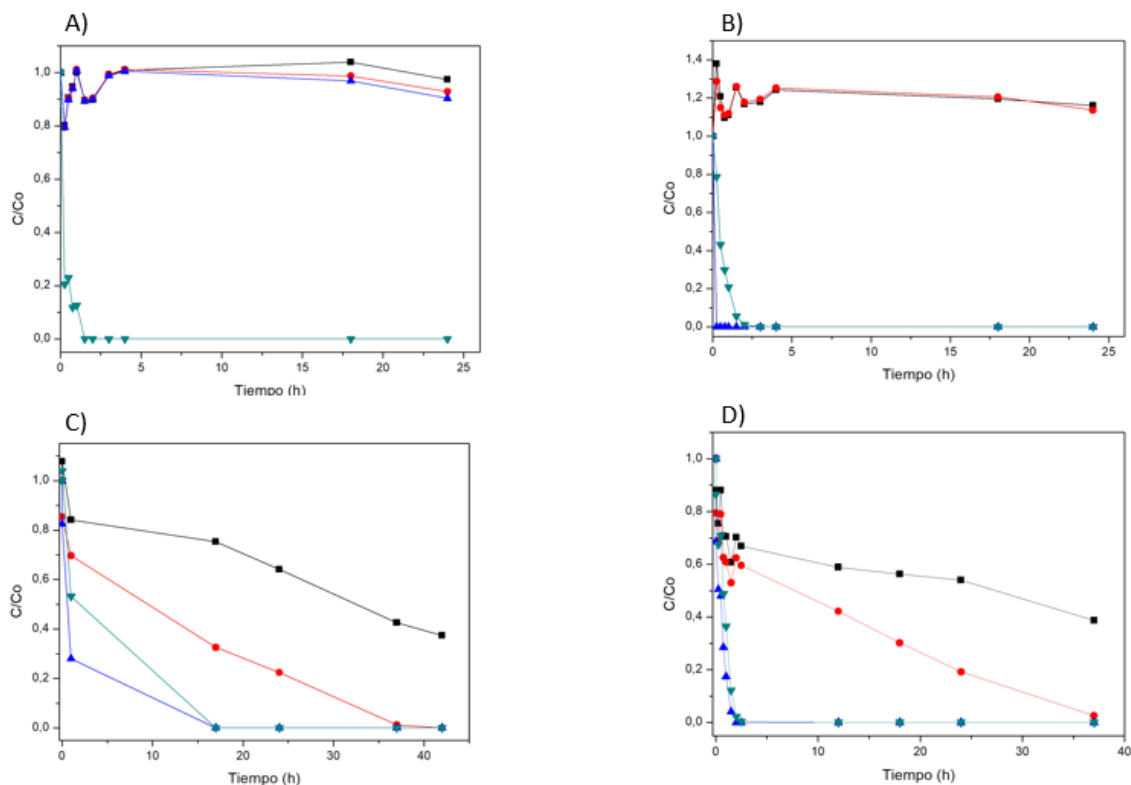


Figura 48: Evolución de la concentración de cada uno de los contaminantes al aire P (■), OPP (●), TCP (▲), PCP (▼) frente al tiempo de irradiación. Fotocatalizador 1. A) 0,25mg/mL; B) 0,5 mg/mL; C) 5mg/mL; D) 5mg/mL con más puntos.

Como se aprecia en la *figura 48*, los contaminantes que más rápido se degradan son el TCP y el PCP, siendo el P el más recalcitrante. También se puede observar que a medida que se aumenta la concentración de fotocatalizador los contaminantes se degradan en mayor porcentaje.

El estudio de las gráficas de la *figura 48* determina que existen dos cinéticas distintas, una para el TCP y PCP con una velocidad y porcentajes de degradación elevados, y otra para el P y el OPP con velocidades más bajas, aunque en el caso del OPP llegando a los mismos porcentajes que el TCP y PCP en menos de 40 minutos de irradiación.

En la *figura 48 (B)* se aprecia que la concentración normalizada está por encima de 1, que puede deberse a un error experimental con el patrón interno. Aun así se puede observar la tendencia de la degradación.

Fotocatalizador 2:

Los ensayos que se realizaron para este fotocatalizador se detallan en la *tabla 14*.

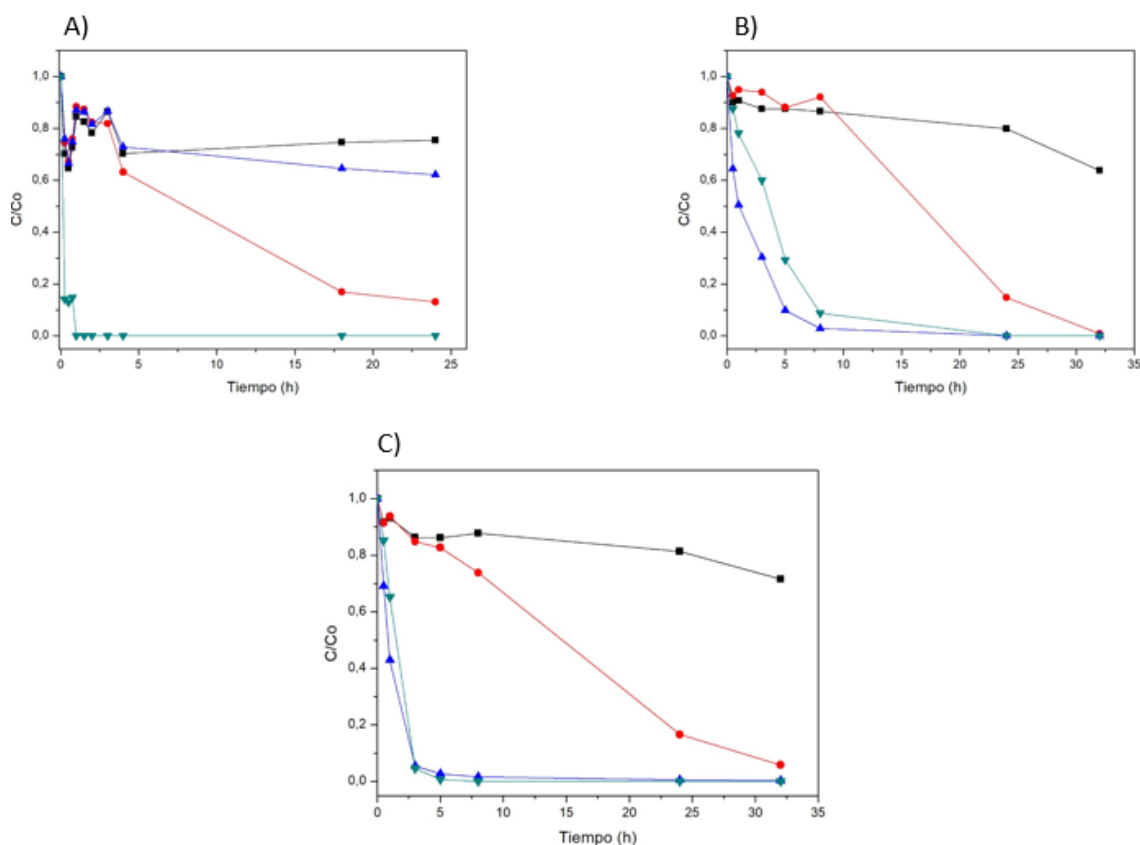


Figura 49: Evolución de la concentración de cada uno de los contaminantes al aire P (■), OPP (●), TCP (▲), PCP (▼) frente al tiempo de irradiación. Fotocatalizador 2. A) 0,25mg/mL; B) 5 mg/mL; C) 5mg/mL con más puntos.

Utilizando una concentración más baja, solo dos de los cuatro contaminantes experimentan porcentajes de degradación significativos (OPP y PCP). Al aumentar el ratio de fotocatalizador, se aprecia que el TCP también experimenta una degradación muy rápida además de llegar a porcentajes de eliminación del 100%. Al igual que pasaba con el soporte 1, se puede ver en los ensayos realizados en las *figuras 48 y 49* que el TCP y el PCP tienen cinéticas de degradación bastante rápidas mientras que el OPP y el P son más lentas.

Fotocatalizador 3:

Las condiciones en los que fueron realizados los ensayos con este soporte están detalladas en la *tabla 15*. Además, en el apartado 3.7.2 se explican los problemas

que se tuvieron a la hora de realizar los ensayos de fotodegradación con este soporte. Los resultados obtenidos se muestran en la *figura 50*.

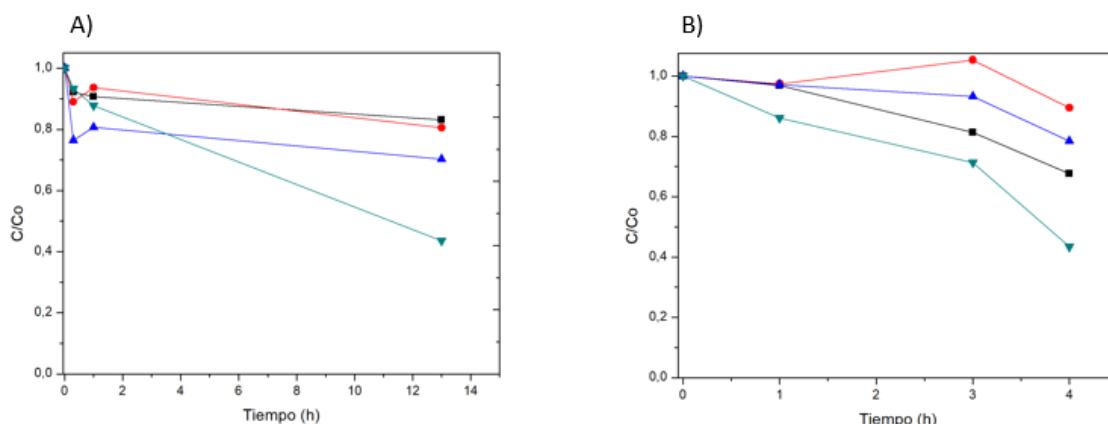


Figura 50: Evolución de la concentración de cada uno de los contaminantes al aire P (■), OPP (●), TCP (▲), PCP (▼) frente al tiempo de irradiación. Fotocatalizador 3. A) 2 placas con 200 mL de contaminante $1 \cdot 10^{-4}M$; B) 1 placa con 30 mL de contaminante $1 \cdot 10^{-4}M$.

El contaminante más rápido en degradarse sigue siendo el PCP, como ocurre con los otros soportes. Se aprecia un menor porcentaje de degradación en todos los contaminantes y unas cinéticas más lentas, ya que como se ha comentado anteriormente se tuvieron bastantes problemas para realizar ensayos con este soporte. Esto puede servir de precedente para futuros estudios.

Reutilización del fotocatalizador 1:

Como ya se ha visto, una de las principales ventajas de trabajar en heterogéneo es la reutilización del fotocatalizador. En este ensayo se ha probado a realizar tres ciclos de irradiación con el mismo soporte. Los resultados obtenidos se observan en la *figura 51*.

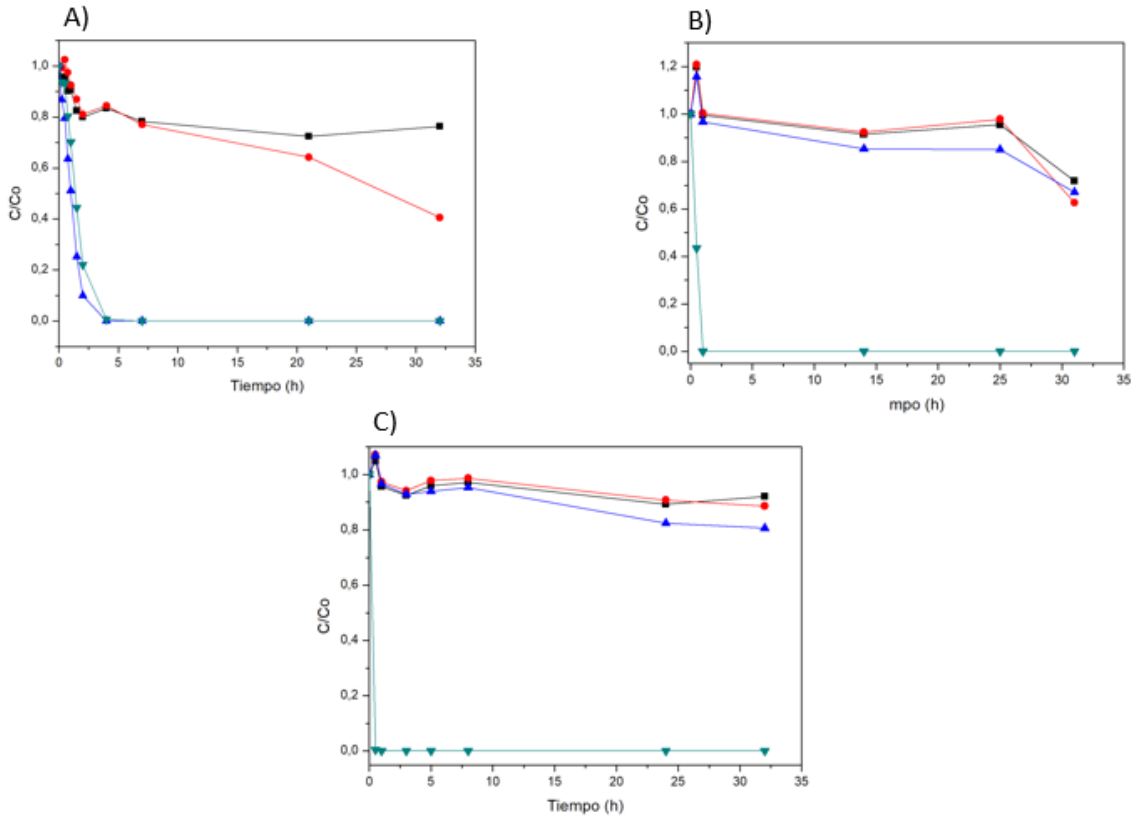


Figura 51: Evolución de la concentración de cada uno de los contaminantes al aire P (■), OPP (●), TCP (▲), PCP (▼) frente al tiempo de irradiación. Reutilización del fotocatalizador 1. A) Primer ciclo; B) Segundo ciclo; C) Tercer ciclo. Todos a concentración 5 mg/mL.

Se puede observar que en todos los ciclos el PCP es el contaminante que más rápidamente se degrada. También cabe destacar la disminución del porcentaje de degradación de los demás contaminantes a medida que se reutiliza.

Esto puede ser debido a una pérdida de Eosina Y de la superficie de las micropartículas de sílice ya que si no ha quedado unida covalentemente se ha podido ir al medio de reacción y actuar en fase homogénea. Para intentar entender mejor lo que estaba sucediendo se midieron absorbancias de la muestra inicial y de los correspondientes ciclos de degradación *figura 52*.

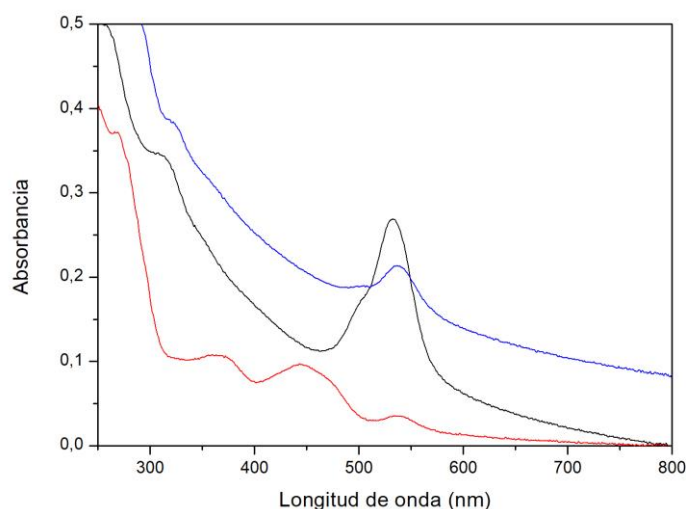


Figura 52: Espectro UV-Visible de los ciclos de reutilización del fotocatalizador 1. (Inicial —); (Primer ciclo —); (segundo ciclo —). Dilución 1:30 para todos los UV.

En la *figura 52* se observa perfectamente que la absorbancia disminuye a medida que transcurren los ciclos, por lo que se está desprendiendo o degradando parte de la EOY de la que partíamos en un principio. En el último ciclo se pueden apreciar incluso otras bandas a longitudes de onda más pequeñas, probablemente sub-productos formados en el ensayo de fotodegradación.

4.8.3 Pruebas de control: Homogénea, Oscuridad y Fotólisis

Tras la realización de las fotodegradaciones de los contaminantes, empleando los tres soportes distintos, se tuvo que comprobar que los contaminantes no se degradaban por procesos de fotólisis, al igual que asegurarse que los fotocatalizadores precisan de luz para activarse y realizar su función. El control en homogénea se realizó con el fin de comprobar si parte de la degradación de los contaminantes venía dada por la presencia de EOY en disolución (no unida covalentemente al soporte, quedando adsorbida y con altas probabilidades de pasar al seno de la disolución)

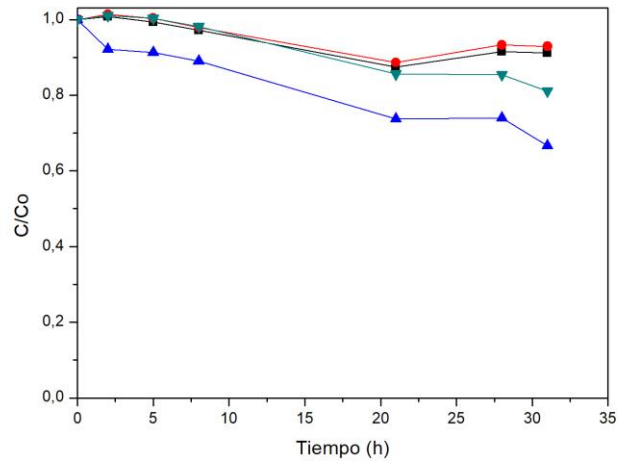


Figura 53: Control oscuridad. Evolución de la concentración de cada uno de los contaminantes al aire P (■), OPP (●), TCP (▲), PCP (▼) frente al tiempo de irradiación. Fotocatalizador 1. Concentración 5mg/mL.

Observando la *figura 53*, se puede comprobar que se precisa de luz para que el fotocatalizador se active y actúe degradando los contaminantes. Bien es cierto que en el caso del TCP sí se aprecia una disminución del 30% aproximadamente, cosa que puede deberse a que algo de contaminantes se ha adsorbido en la superficie de la micropartícula.

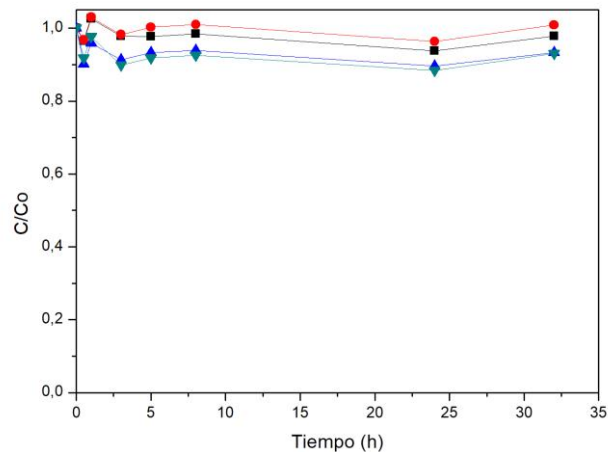


Figura 54: Control fotólisis: Evolución de la concentración de cada uno de los contaminantes al aire P (■), OPP (●), TCP (▲), PCP (▼) frente al tiempo de irradiación.

Como se aprecia en la *figura 54*, simplemente irradiando a $\lambda=530$ nm no se degradan los contaminantes, es decir, no experimentan procesos de fotólisis. Esto nos indica que para que haya un proceso de fotodegradación se requiere la presencia del fotocatalizador.

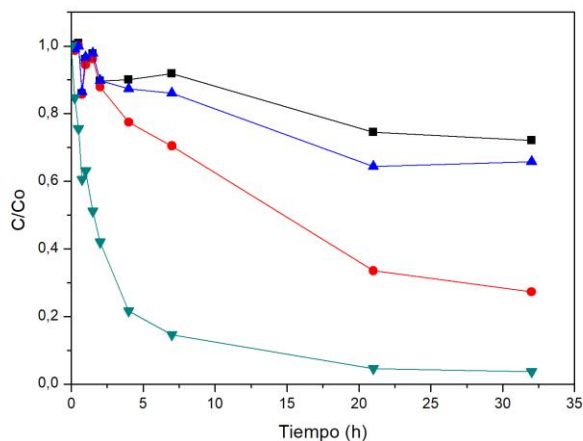


Figura 54: Control homogénea: Evolución de la concentración de cada uno de los contaminantes al aire P (■), OPP (●), TCP (▲), PCP (▼) frente al tiempo de irradiación. Concentración de EOY 0,103 mg/mL.

En el apartado 3.7.3 se detalla cómo se ha obtenido la concentración equivalente de Eosina Y para trabajar en homogéneo.

Observando la *figura 54* se aprecia claramente una degradación tanto del PCP como del OPP notables. Por el contrario, la del P y TCP el porcentaje de degradación es menor.

5. Conclusiones

Tras el análisis de los resultados obtenidos en el presente trabajo, se ha llegado a una serie de conclusiones detalladas a continuación.

Se han sintetizado con éxito tres nuevos fotocatalizadores heterogéneos derivados de la Eosina Y.

Todos los fotocatalizadores han sido caracterizados mediante distintas técnicas, con el fin de tener un conocimiento más profundo de su estructura y de su comportamiento.

Los nuevos fotocatalizadores son eficientes en la fotodegradación con una mezcla compleja de cuatro contaminantes fenólicos, siendo irradiados con luz a 530 nm dentro del rango del visible.

En presencia de los distintos fotocatalizadores heterogéneos sintetizados, el pentacolofenol se degrada más rápidamente en todos los casos que el resto de contaminantes.

Bibliografía

- [1] O. US EPA, "Green Chemistry."
- [2] P. Anastas and N. Eghbali, "Green Chemistry: Principles and Practice," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 1, pp. 301–312, 2010.
- [3] D. F. Ollis, "Photocatalytic purification and remediation of contaminated air and water," *Comptes Rendus l'Académie des Sci. - Ser. IIC - Chem.*, vol. 3, no. 6, pp. 405–411, 2000.
- [4] "Población | Naciones Unidas." [Online]. Available: <http://www.un.org/es/sections/issues-depth/population/index.html>. [Accessed: 27-May-2018].
- [5] UNESCO-WWAP, "Agua para todos, agua para la vida," *United Nations*, p. 36, 2003.
- [6] A. Ronda, "Título : Tratamiento de efluentes acuosos con contaminantes emergentes : Eliminación de bisfenol A mediante adsorción con carbón activo .," 2007.
- [7] M. D. M. Ambiente, "Real Decreto 60 / 2011 , de 21 de enero , sobre las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas . TEXTO CONSOLIDADO," pp. 1–16, 2015.
- [8] P. R. Gogate and A. B. Pandit, "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions," *Adv. Environ. Res.*, vol. 8, no. 3–4, pp. 501–551, 2004.
- [9] N. N. Dutta, S. Borthakur, and G. S. Patil, "Phase Transfer Catalyzed Extraction of Phenolic Substances from Aqueous Alkaline Stream," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 27, no. 11, pp. 1435–1448, 1992.
- [10] N. Valentín, "El biodeterioro de materiales orgánicos," pp. 1–22, 2011.
- [11] M. Häggblom, "Mechanisms of bacterial degradation and transformation of chlorinated monoaromatic compounds," *J. Basic Microbiol.*, vol. 30, no. 2, pp. 115–141, 1990.
- [12] C. D. E. Amonio, "Fichas Internacionales de Seguridad Química," *Piel*, vol. 2, p. 6, 1994.
- [13] "2-Phenylphenol 99% | Sigma-Aldrich." [Online]. Available: https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/p28263?lang=es®ion=ES&gclid=EAlaIqobChMIhc3skqCw3QIVB_IRCh1ALgmXEAAYASAAEgLGn_D_BwE. [Accessed: 10-Sep-2018].
- [14] I. CE, "Fichas Internacionales de Seguridad Química," p. 3, 2003.
- [15] N. Cas, "Fichas Internacionales de Seguridad Química," pp. 3–4, 2007.
- [16] J. H. Carey, J. Lawrence, and H. M. Tosine, "Titanium Dioxide in Aqueous Suspensions," vol. 16, no. 6, pp. 697–701, 1976.

- [17] N. Serpone, "Kinetic Studies In Heterogeneous Photocatalysis . 1 . Photocatalytic Degradation of Matrix," *J. Phys. Chem.*, vol. 92, no. 4, pp. 5726–5731, 1998.
- [18] D. M. Blake, "Bibliography of Work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air Update Number 4 to October 2001 Bibliography of Work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air Update Nu," *Distribution*, no. November, 2001.
- [19] J. M. Herrmann, "Fundamentals and misconceptions in photocatalysis," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 216, no. 2–3, pp. 85–93, 2010.
- [20] J. M. Herrmann, "Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants," *Catal. Today*, vol. 53, no. 1, pp. 115–129, 1999.
- [21] M. C. DeRosa and R. J. Crutchley, "Photosensitized singlet oxygen and its applications," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 233–234, pp. 351–371, 2002.
- [22] "visible spectrum." [Online]. Available: https://www.aulaclic.es/fotografia-photoshop/t_4_7.htm. [Accessed: 09-Jul-2018].
- [23] "Capítulo 2 Fotoquímica molecular," pp. 13–34.
- [24] H. H. Jaffe and A. L. Miller, "The fates of electronic excitation energy," *J. Chem. Educ.*, vol. 43, no. 9, p. 469, 1966.
- [25] M. L. Marin *et al.*, "A photophysical approach to investigate the photooxidation mechanism of pesticides: Hydroxyl radical versus electron transfer," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 103, no. 1–2, pp. 48–53, 2011.
- [26] P. Miró, A. Arques, A. M. Amat, M. L. Marin, and M. A. Miranda, "A mechanistic study on the oxidative photodegradation of 2,6-dichlorodiphenylamine-derived drugs: Photo-Fenton versus photocatalysis with a triphenylpyrylium salt," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 140–141, pp. 412–418, 2013.
- [27] M. L. Marin, L. Santos-Juanes, A. Arques, A. M. Amat, and M. A. Miranda, "Organic photocatalysts for the oxidation of pollutants and model compounds," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 3, pp. 1710–1750, 2012.
- [28] S. Altamirano, A; Arrollo, J; Bravo, J; Franco, P; Reyes, F; Herrera, J & Velasquez, "TECNICA HISTOLÓGICA y HEMATOXILINA-EOSINA," *Univ. Auton. Chapingo*, vol. Chapingo, 2005.
- [29] N. A. Romero and D. A. Nicewicz, "Organic Photoredox Catalysis," *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 17, pp. 10075–10166, 2016.
- [30] A. van Blaaderen and A. Vrij, "Synthesis and Characterization of Colloidal Dispersions of Fluorescent, Monodisperse Silica Spheres," *Langmuir*, vol. 8, no. 12, pp. 2921–2931, 1992.
- [31] K. Petcharoen and A. Sirivat, "Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 177, no. 5, pp. 421–

427, 2012.

- [32] R. Wang, X. Wang, X. Xi, R. Hu, and G. Jiang, "Preparation and Photocatalytic Activity of Magnetic Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ Composites," *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2012, pp. 1–8, 2012.
- [33] C. Adessi, "Solid phase DNA amplification: characterisation of primer attachment and amplification mechanisms," *Nucleic Acids Res.*, vol. 28, no. 20, p. 87e–87, 2000.
- [34] Z. L. Wang, "Transmission Electron Microscopy of Shape-Controlled Nanocrystals and Their Assemblies," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 6, pp. 1153–1175, 2000.
- [35] C. M. Hoo, N. Starostin, P. West, and M. L. Mecartney, "A comparison of atomic force microscopy (AFM) and dynamic light scattering (DLS) methods to characterize nanoparticle size distributions," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 10, no. SUPPL. 1, pp. 89–96, 2008.
- [36] P. Campins Falcó and F. M. Querol Piñón, "Aplicaciones Del Uso De La Técnica De Espectroscopía De Reflectancia Difusa En Química Forense Para La Caracterización De Autenticidad De Sellos De Correos De España," *Gac. int. cienc. forence*, vol. 5, pp. 48–75, 2012.
- [37] A. Davies and A. Grant, "Review: Near infra-red analysis of food.," *Int. J. Food Sci. Technol.*, vol. 22, pp. 191–207, 1987.
- [38] E. Flores, "Vol T Ametria Ciclica: La Espectroscopia Electroquímica Parte I," *Rev. Química*, vol. IX, no. 2, pp. 165–172, 1995.

Semi-ciclo reducción Eoy:

$$\Delta G^{\circ} = -(E^{\circ} (A / A^{\cdot-}) - E^{\circ} (D^{\cdot+} / D)) - E^*$$

$$\Delta G^{\circ} = -(E^{\circ} (Eoy / Eoy^{\cdot-}) - E^{\circ} (Cont^{\cdot+} / Cont)) - E^*$$

P →

$$-(-1,08-0,66) - 2,31 = -0,57 \text{ eV (singlete)}$$

$$-(-1,08-0,66) - 1,91 = -0,17 \text{ eV (triplete)}$$

OPP →

$$-(-1,08-1,15) - 2,31 = -0,08 \text{ eV (singlete)}$$

$$-(-1,08-1,15) - 1,91 = 0,32 \text{ eV (triplete)}$$

TCP →

$$-(-1,08-1,13) - 2,31 = -0,1 \text{ eV (singlete)}$$

$$-(-1,08-1,13) - 1,91 = 0,3 \text{ eV (triplete)}$$

PCP →

$$-(-1,08-1,67) - 2,31 = -0,44 \text{ eV (singlete)}$$

$$-(-1,08-1,67) - 1,91 = 0,84 \text{ eV (triplete)}$$

Semi-ciclo oxidación Eoy

$$\Delta G^{\circ} = -(E^{\circ}(\text{Cont} / \text{Cont}^{\cdot-}) - E^{\circ}(\text{Eoy}^{\cdot+} / \text{Eoy})) - E^{\ast}$$

PCP→

$$-(-0,72-0,76) - 2,31 = -1,94 \text{ eV (singlete)} = -0,83$$

$$-(-0,72-0,76) - 1,91 = -1,94 \text{ eV (triplete)} = -0,43$$

Termodinámica del proceso térmico:

$$\Delta G^{\circ} = -(E^{\circ}(\text{A} / \text{A}^{\cdot-}) - E^{\circ}(\text{D}^{\cdot+} / \text{D}))$$