

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

Instituto de Tecnología Química (ITQ)



**INFLUENCIA DEL MÉTODO DE FUNCIONALIZACIÓN
DE LAS NANOPARTÍCULAS COMERCIALES DE
DIAMANTE (DNPS) EN LA ACTIVIDAD
FOTO-CATALÍTICA DEL MATERIAL AU/DNP PARA
LA REACCIÓN HETEROGÉNEA DE FOTO-FENTON**

**TRABAJO FINAL DE MASTER
QUÍMICA SOSTENIBLE**

Presentado por:

David Sempere Aracil

Dirigido por:

Dr. D. Hermenegildo García Gómez

Dr. D. Sergio Navalón Oltra

ÍNDICE

| | | |
|-------|--|----|
| 1. | ANTECEDENTES..... | 2 |
| 2. | OBJETIVOS..... | 8 |
| 3. | METODOLOGÍA EXPERIMENTAL..... | 10 |
| 3.1 | Preparación del catalizador..... | 10 |
| 3.1.1 | Preparación del soporte..... | 10 |
| 3.1.2 | Deposición de oro..... | 11 |
| 3.2 | Caracterización del material..... | 12 |
| 3.3 | Reacción catalítica..... | 13 |
| 4. | RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 14 |
| 4.1 | Preparación del soporte..... | 14 |
| 4.2 | Caracterización de los materiales empleados como soporte..... | 16 |
| 4.2.1 | Espectroscopía FT-IR..... | 16 |
| 4.2.2 | Análisis elemental..... | 17 |
| 4.2.3 | RMN..... | 18 |
| 4.2.4 | TPD-MS..... | 19 |
| 4.2.5 | Espectroscopía XPS..... | 21 |
| 4.3 | Deposición del oro..... | 24 |
| 4.4 | Caracterización de los materiales después de la deposición de oro..... | 25 |
| 4.4.1 | Análisis de difracción de rayos X..... | 25 |
| 4.4.2 | Análisis mediante TEM..... | 26 |
| 4.5 | Actividad fotocatalítica..... | 30 |
| 5. | CONCLUSIONES..... | 33 |
| 6. | BIBLIOGRAFÍA..... | 34 |

1. ANTECEDENTES

Es conocido que como consecuencia del sistema de gestión de nuestros recursos hídricos, cada vez es más difícil disponer de reservas de agua de abastecimiento que, como consecuencia de las escorrentías ó por constituir el sistema receptor de vertidos industriales, agrícolas, ganaderos ó de efluentes de plantas de tratamiento, no posean disueltas sustancias no deseables ó los llamados contaminantes emergentes, que sin hacer inservibles los recursos, merman su calidad.

En el proceso de Fenton tiene lugar una de las reacciones de oxidación más ampliamente utilizadas para degradar y mineralizar contaminantes orgánicos presentes en aguas¹⁻³. Consiste en la generación de radicales hidroxilo altamente agresivos a partir del peróxido de hidrógeno empleando como catalizadores sales de Fe(II), Cu(II) u otros metales de transición^{4,5}.

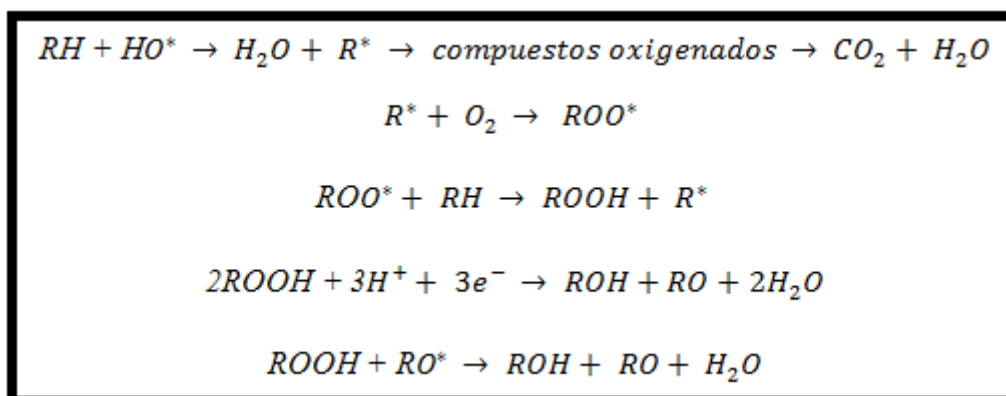


Figura 1. Degradación de materia orgánica mediante proceso Fenton.

Recientemente, el grupo de Hermenegildo García ha desarrollado trabajos en los que conseguía aumentar la biodegradabilidad de residuos industriales en los efluentes de empresas textiles, de formol-formaldehído e incluso alimentarias, utilizando la reacción de Fenton y Fotofenton en fase homogénea. La viabilidad de estos tratamientos se ve entorpecida por la necesidad de llevar todo el efluente a valores de pH próximos a 3, para volver posteriormente a neutralizar las aguas una vez que los contaminantes han sido oxidados. Esta etapa requiere del uso elevado de reactivos ácidos y bases con la consiguiente salinización del sistema. Este aumento de la salinidad del efluente llega incluso a impedir su reutilización dentro de la propia empresa ó su vertido a ciertos

cauces superficiales para aplicaciones agrícolas. Por ello nuestro interés en buscar catalizadores heterogéneos que trabajen a pH próximos a la neutralidad.

Otra dificultad que presentan el tratamiento Fenton y Fotofenton como sistemas de descontaminación es la presencia de Fe^{3+} disuelto, si bien es cierto que a pH7 precipita cuantitativamente como hidróxido generando una cantidad importante de lodos que hay que separar y gestionar en etapas posteriores. Utilizar un catalizador de Fenton en fase heterogénea a pH próximos a la neutralidad, significa un importante logro en el proceso ya que es posible la recuperación y reutilización del catalizador sin necesidad de añadir reactivos ácidos o básicos para recuperar el sistema antes de su vertido a los cauces receptores.

Así pues, existe un gran interés en desarrollar un proceso Fenton heterogéneo que emplee solamente peróxido y un catalizador ⁷⁻¹⁰. La mayoría de los esfuerzos para transformar la reacción de Fenton en un proceso catalítico han resultado fallidos o producen radicales hidroxilo con muy baja eficiencia y generando gran cantidad de lodos inorgánicos. Se han publicado un gran número de sólidos conteniendo iones de Fe como por ejemplo zeolitas y montmorillonitas intercambiadas con Fe(II) que han sido utilizados como catalizadores heterogéneos de la reacción de Fenton, pero su uso requiere de un gran exceso de peróxido de hidrógeno (500equivalentes) ¹¹⁻¹⁴ para alcanzar un nivel moderado de generación de radicales hidroxilo y suelen ser ineficientes. Además, este tipo de catalizadores requiere trabajar a temperaturas elevadas alrededor de 70°C.

Recientemente, Hermenegildo García y colaboradores han publicado un nuevo tipo de catalizador para la reacción de Fenton basado en nanopartículas de oro depositadas sobre nanopartículas de diamante (npD), cuya superficie ha sido previamente funcionalizada con grupos OH- (HO-npD)¹⁵. Este nuevo material, Au/OH-npD, que cataliza la formación de radicales hidroxilo a partir de peróxido de hidrogeno con una eficiencia del 79% y alcanza un TON de 321000, es al menos cuatro órdenes de magnitud más activo que cualquier catalizador Fenton heterogéneo disponible actualmente. La extraordinaria actividad de este nuevo material se debe fundamentalmente a las dimensiones nanométricas del oro y del diamante (nanojoyas) y a que la superficie inerte del diamante ha sido funcionalizada. En este trabajo ¹⁵ también se utilizaron otros soportes como el oxido de Ce, de Fe, de Ti, carbono (grafito), pero

ninguno de ellos resultó ser tan activo como las nanopartículas de Diamante en la reacción de Fenton.

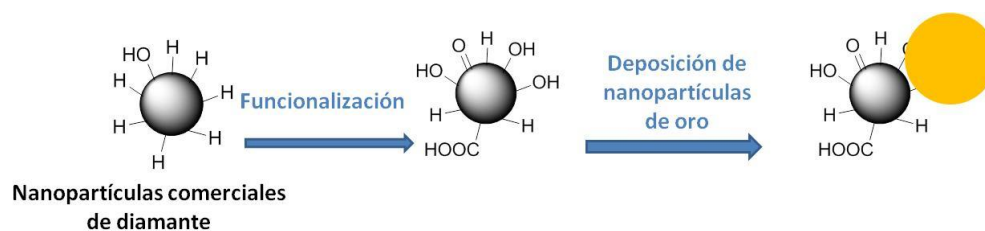


Figura 2. Preparación de nanopartículas de oro soportadas en nanopartículas de diamante previamente funcionalizadas.

Siguiendo la mayoría de trabajos previos sobre reacciones Fenton para estudiar su eficiencia se utilizó la transformación de fenol en catecol e hidroquinona como reacción modelo en presencia de peróxido de hidrógeno como reactivo oxidante. La observación de estos dos dihidroxibencenos isoméricos en cantidades casi estequiométricas con respecto al consumo de peróxido de hidrógeno ocurre selectivamente como en la reacción Fenton¹⁵. Las condiciones experimentales en las que funciona este nuevo catalizador Fenton son temperatura ambiente, pH4 y una proporción molar de H₂O₂/fenol de 5.5.

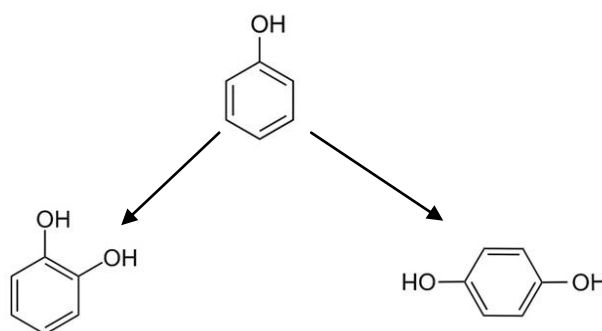


Figura 3. Oxidación de Fenol a Catecol e Hidroquinona.

Otra de las aportaciones recientes del grupo de investigación de Hermenegildo García indica que tras la iluminación con luz de 532nm, las nanopartículas de oro sobre nanopartículas de Au/OH-npD, resultan incluso más activas y selectivas (un orden de

magnitud mayor) para el proceso Fenton, en las condiciones experimentales de temperatura ambiente, pH4 y una proporción molar de H_2O_2 /fenol de 5.5¹⁶.

La longitud de onda de 532nm es la adecuada para poder excitar la banda de superficie de plasmon que presentan la nanoparticulas de oro. Bajo las nuevas condiciones de irradiación con luz de 532n, las Au/OH-npD son capaces de catalizar el proceso Fenton a valores de pH neutro o ligeramente básico. A pH básico este nuevo material es inactivo en la oscuridad.

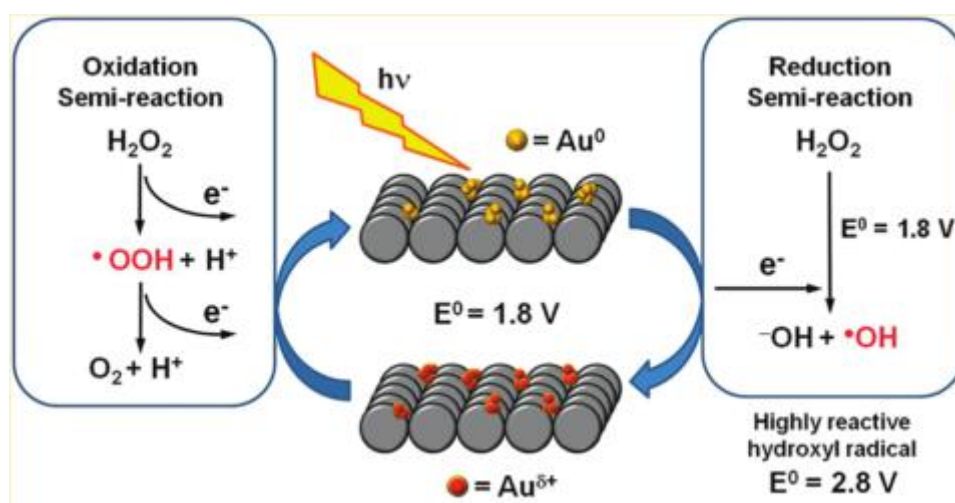


Figura 4. Esquema del mecanismo propuesto para la reacción fotocatalítica de Fenton con oro.

Se puede concluir que en las condiciones experimentales incluso a pH básico e irradiando con luz de 532nm, este nuevo material funciona como un foto-catalizador heterogéneo de la reacción de Fenton para la degradación del fenol¹⁶.

El aumento de la actividad catalítica bajo iluminación que se ha observado para este nuevo material, también está presente en otros catalizadores que contienen nanopartículas de oro soportadas, como Au/CeO_2 , aunque su actividad fotocatalítica es notablemente inferior¹⁶.

Los estudios fotofísicos por fotólisis de destello laser¹⁶ de estos materiales han permitido la detección de especies transitorias en la escala de tiempo de microsegundos que se han atribuido al electrón foto-expulsado desde el oro. Basándose en la detección de especies transitorias fotogeneradas, se puede concluir que esta foto-mejora de la actividad catalítica se podría considerar un fenómeno general de este tipo de

catalizadores conteniendo nanopartículas de oro soportadas en aquellas reacciones cuyo mecanismo requiera que el oro active al sustrato mediante la transferencia de electrones en la etapa determinante de la velocidad.

Dando un paso más adelante en este contexto, el grupo de Hermenegildo García ha publicado que empleando luz solar como fuente de irradiación también se observa un aumento significativo de la actividad catalítica de las nanopartículas de oro sobre nanopartículas de diamante, Au/OH-npD, para la degradación del fenol mediante el proceso Foto-Fenton¹⁷. El empleo de luz solar y la optimización de los parámetros de la reacción, incluso a pH neutro o ligeramente básico, empleando un ligero exceso de peróxido de hidrogeno, han permitido llevar a cabo la reacción de foto-Fenton en condiciones no agresivas. Se ha comprobado que la reacción Fenton en estas condiciones resulta ser un pretratamiento efectivo para la degradación biológica de disoluciones acuosas de fenol ya que aumenta la biodegradabilidad de las sustancias persistentes¹⁷.

Estos resultados, indican que, las nanopartículas de oro sobre nanopartículas de diamante, Au/OH-npD, son un efectivo fotocatalizador para la reacción de Fenton que no precisa de cantidades en exceso de reactivo oxidante. Este trabajo preliminar es esperanzador y hace pensar en un futuro proceso viable económicamente si es combinado con los tratamientos biológicos para la depuración de aguas residuales industriales.

Sin embargo, para conseguir su aplicabilidad como sistemas de descontaminación, es preciso superar importantes dificultades de operación como son los elevados tiempos de tratamiento necesarios para conseguir altas eficiencias, ó el hecho importante de que según está descrito en la literatura, dependiendo del método de síntesis las Au/OH-npD pueden exhibir diferente actividad catalítica para las reacciones de Fenton y foto-Fenton.

Uno de los mayores inconvenientes derivados de la utilización de este catalizador es su síntesis, concretamente el proceso de funcionalización y purificación del diamante donde el grupo de Hermenegildo García ha desarrollado un nuevo método que consiste en introducir principalmente grupos -OH en la superficie del diamante comercial empleando la reacción clásica y homogénea de Fenton¹⁵. El material obtenido presenta una funcionalización que permite obtener en una etapa posterior nanopartículas

metálicas de oro comprendidas entre 1-14 nm según revela el análisis por microscopía de transmisión electrónica (TEM). No obstante, una de las limitaciones del método deriva de las múltiples etapas necesarias de funcionalización y purificación del diamante para evitar posibles impurezas derivadas del empleo de la reacción clásica de Fenton empleando en fase homogénea sales de Fe(II), H₂O₂ y H₂SO₄. Además, este proceso genera un volumen considerable de aguas residuales ácidas conteniendo cationes metálicos de hierro. Estos hechos limitan parcialmente la síntesis del catalizador a escala industrial. En este sentido, una alternativa a este proceso sería llevar a cabo una funcionalización empleando distintos tratamientos térmicos tal y como se ha publicado para distintos materiales carbonosos como son por ejemplo las nanofibras de carbono¹⁷. De este modo el diamante comercial se podría funcionalizar con grupos hidroxilos o carbonilos, entre otros, empleando tratamientos térmicos en presencia de aire, nitrógeno y/o hidrógeno. Además, cabe destacar que en la literatura no se ha abordado hasta la fecha la influencia del tipo de funcionalización sobre diamante comercial nanopartículado en el tamaño de nanopartícula metálica obtenida y en consecuencia sobre la eficiencia catalítica de estos nuevos materiales.

2. OBJETIVOS

Teniendo en cuenta los prometedores resultados obtenidos con las Au/OH-npD como catalizadores en la reacción de Fenton y foto-Fenton para la degradación de Fenol (utilizado como contaminante industrial de referencia) y otros contaminantes persistentes de origen industrial, y con el propósito de estudiar otros métodos sintéticos minimizando la producción de residuos, se plantea el siguiente objetivo general:

Síntesis y caracterización de una batería de catalizadores metálicos nanométricos, empleando Au sobre diamante funcionalizado mediante distintos métodos, para su aplicación en reacciones foto-Fenton de degradación de Fenol.

Los **objetivos específicos** del trabajo son los siguientes:

1. El primer objetivo consiste en preparar una batería de soportes de diamante funcionalizado por distintos métodos térmicos y químicos.

Ambos métodos persiguen purificar el diamante comercial mediante la eliminación del carbono amorfo que contiene, al tiempo que funcionaliza la superficie del diamante principalmente con grupos alcohol y ácidos carboxílicos.

2. El segundo objetivo consiste en la caracterización de los soportes purificados y funcionalizados para así esclarecer cuales son los grupos funcionales que se encuentran en la superficie de la nanopartícula de diamante dependiendo del método empleado.

Conocer los grupos funcionales de la superficie de la nanopartícula permite dar una aproximación de con que soporte se van a conseguir las nanopartículas de oro de menor tamaño y por lo tanto una mayor actividad catalítica.

3. El tercer objetivo consiste la preparación y posterior caracterización de nanopartículas metálicas sobre los distintos soportes de diamante previamente funcionalizados.

Se persigue obtener nanopartículas metálicas de oro soportadas de diferentes tamaños sobre nanopartículas de diamante funcionalizadas. Para ello se empleará el método del poliol.

- 4. El cuarto objetivo es determinar la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados en la reacción foto-Fenton de degradación de fenol.**

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El presente trabajo consiste en la preparación de una batería de catalizadores nanoparticulados de oro soportado sobre diamante para su posterior caracterización y empleo en reacciones foto-Fenton de degradación de fenol. Con este propósito se ha seguido la metodología experimental que se detalla a continuación.

3.1 Preparación del catalizador

Para la preparación del catalizador, en una primera fase se procederá a la preparación del soporte mediante una purificación y funcionalización del mismo. Una vez el soporte está preparado se procede a la deposición de las nanopartículas de oro sobre el mismo. Finalmente se comprobará la actividad catalítica de los catalizadores obtenidos mediante la reacción foto-Fenton de degradación de fenol.

3.1.1 Preparación del soporte

La primera fase del trabajo está relacionada con la preparación de una biblioteca de nanopartículas de diamante funcionalizadas a través de métodos térmicos y/o químicos (Fenton clásica). Estos métodos persiguen eliminar el carbono amorfo presente en el diamante, desaglomerar las nanopartículas de diamante y aumentar la población de grupos funcionales (p.ej. hidroxilos y ácidos carboxílicos) en la superficie de la nanopartículas sin alterar la estructura cristalina del diamante. Un posterior tratamiento térmico en presencia de hidrógeno o nitrógeno tiene como objetivo homogeneizar la superficie del diamante previamente funcionalizado con distintos grupos funcionales.

A continuación se detallan los métodos utilizados para la preparación del soporte:

Método químico: Este método consiste en someter a las nanopartículas de diamante comercial a un tratamiento químico, previamente descrito por el grupo de Hermenegildo García¹⁵. Dicho tratamiento consiste en aplicar al diamante la reacción clásica de Fenton en presencia de Fe(II), H₂O₂ y H₂SO₄ obteniéndose la muestra etiquetada como F200.

Método térmico: Este método consiste en un aplicar un tratamiento térmico a las nanopartículas de diamante comerciales en presencia de aire con temperaturas comprendidas entre 380 y 420 °C durante distintos tiempos. Este rango de temperaturas ha sido seleccionado teniendo en cuenta la literatura específica relacionada con la funcionalización de materiales carbonáceos¹⁷. Además, se estudiarán distintos tiempos de tratamiento con el objetivo de maximizar la población de grupos –OH en el soporte; la evolución de los mismos se realizará por espectroscopía de infrarrojo. De estos experimentos, se han seleccionado las condiciones de temperatura y tiempo para dar lugar a la muestra denominada M420, siendo esta la correspondiente a un tratamiento térmico a 420°C durante 6h.

Finalmente, la muestra M420 se someterá a distintos tratamientos térmicos a 500°C, 5 horas en presencia de hidrógeno para obtener la muestra etiquetada como M420H2, o 3 y 7 horas en presencia de nitrógeno para obtener las muestras M420N3 y M420N7 respectivamente.

3.1.2 Deposición de oro

Una vez se tienen las nanopartículas de diamante purificadas y funcionalizadas por distintos métodos, se procede a la deposición del oro a través del método del poliol.

El método del poliol consiste en preparar suspensiones de los soportes a base de diamante en etilenglicol, posterior adición de disoluciones acuosas del precursor metálico HAuCl_4 sobre las suspensiones y poner el sistema a 85 °C durante 4 h. Seguidamente, se centrifugan y lavan los materiales para eliminar restos orgánicos e inorgánicos y finalmente se someten a liofilización.

3.2 Caracterización del material

Todos los materiales preparados serán caracterizados mediante las siguientes técnicas instrumentales:

Espectroscopía de infrarrojo con Transformada de Fourier (IR-TF). Esta técnica espectroscópica permitirá comprobar que la superficie de las nanopartículas comerciales de diamante ha sido funcionalizada después de haber aplicado tratamientos térmicos y/o químicos. Gracias a la detección de los picos correspondientes a las vibraciones de los grupos OH-, que aparecen entre 3000-4000 cm^{-1} , las vibraciones de los grupos C=O que pueden aparecer entre 1800-1700 en función que corresponda a lactonas o ácidos carboxílicos y los grupos C-O que aparecen entre 1200-1100 cm^{-1} en el espectro de IR.

Resonancia magnética y nuclear de ^{13}C en estado sólido. Permitirá determinar la funcionalización introducida en las nanopartículas de diamante con los distintos tratamientos.

TPD-MS. Esta técnica permitirá relacionar los gases desorbidos de las muestras calcinadas bajo atmósfera de helio provenientes y característicos de los distintos grupos funcionales introducidos.

Espectroscopía fotoelectrónica por Rayos-X (XPS). Esta técnica nos permitirá determinar las distintas poblaciones de carbono (C1s) y de oxígeno (O1s) en los materiales de diamante funcionalizados. Además, podremos determinar el estado de oxidación de las nanopartículas metálicas en los materiales preparados, que deberá corresponder predominantemente a Au⁰, Pd⁰. En el caso de las nanopartículas de Cu posiblemente corresponderá a una mezcla de distintas especies de Cu⁰/Cu(I)/Cu(II) ya que el Cu(0) se oxida fácilmente bajo condiciones ambientales.

Difracción de rayos-X. Con esta técnica se realiza la determinación estructural de los catalizadores preparados y se comprueba que la estructura de los materiales es la correcta. En particular, permitirá determinar la cristalinidad del diamante funcionalizado y la formación de las nanopartículas a través de la comprobación de los planos de difracción.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM). Esta técnica permitirá determinar el tamaño de nanopartícula tanto de diamante como de los metales, así como

la homogeneidad en la distribución de tamaño de partícula de cada uno de los materiales preparados.

3.3 Reacción catalítica

La actividad catalítica de cada uno de los materiales preparados se determinará mediante la reacción de foto-Fenton de degradación de fenol. Una disolución acuosa conteniendo fenol (100mg/l), H_2O_2 (200mg/l), y el catalizador correspondiente se ajusta a pH4 y se agita con luz visible producida por una lámpara fluorescente de mercurio.

El análisis de la evolución de la reacción se realizará mediante el seguimiento tanto de la concentración de fenol como de la concentración de H_2O_2 . La conversión de fenol con el tiempo se determinará analizando alícuotas, previamente filtradas a través de filtros de Nylon de $0.2\mu m$, en un HPLC con una columna de fase reversa Kromasil C18 empleando H_2O /metanol/ácido acético como eluyente bajo condiciones isocráticas y con un detector UV (midiendo a la longitud de onda de 254nm). El H_2O_2 residual se determinará por valoración colorimétrica midiendo a 420nm empleando $K_2(TiO)(C_2O_4)$ en H_2SO_4/HNO_3 .

Se estudiarán los resultados obtenidos de las distintas pruebas catalíticas para poder obtener conclusiones sobre la influencia del método de preparación y del tamaño de la nanopartícula del catalizador.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Preparación del soporte

El trabajo empieza con las nanopartículas de diamante de aproximadamente 10nm de tamaño medio, recubiertas de una matriz de carbono amorfo. La purificación del diamante comercial se lleva a cabo mediante distintos métodos: el método químico descrito por el grupo de Hermenegildo García¹⁵, o una oxidación térmica en condiciones aeróbicas a temperaturas moderadas (420°C).

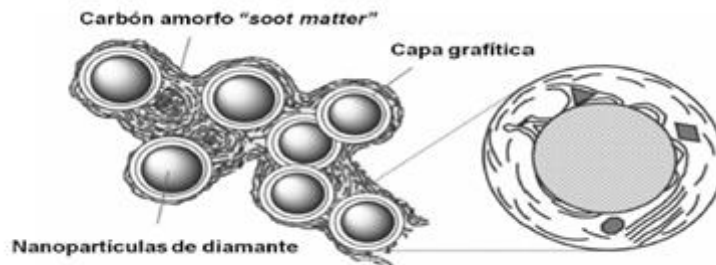


Figura 5. Modelo de la estructura y aglomeración de nanopartículas de diamante obtenidas por detonación.

Después de la combustión controlada de la matriz amorfa, se realiza un tratamiento de hidrogeno o nitrógeno a 500°C. La tabla 1 muestra las muestras de nanopartículas de diamante estudiadas en el presente trabajo incluyendo las condiciones de preparación.

| Muestra | Preparación |
|---------|---|
| F200 | Tratamiento químico basado en la reacción clásica de fenton. |
| M420 | Tratamiento térmico aeróbico a 420°C. |
| M420N3 | Tratamiento térmico aeróbico a 420°C seguido de tratamiento térmico en presencia de N ₂ 3 horas a 500°C. |
| M420N7 | Tratamiento térmico aeróbico a 420°C seguido de tratamiento térmico en presencia de N ₂ 7 horas a 500°C. |
| M420H2 | Tratamiento térmico aeróbico a 420°C seguido de tratamiento térmico en presencia de H ₂ 5 horas a 500°C. |

Tabla 1. Preparación de las muestras de nanopartículas de diamante.

El propósito de la calcinación en atmósfera de hidrógeno es el de reducir los grupos carboxílicos así como la descomposición de ésteres y anhídridos presentes en la superficie de la nanopartícula de diamante donde idealmente sólo deben haber grupos hidroxilo y grupos CH. Mientras que el tratamiento con hidrógeno puede reducir los grupos carboxílicos a alcoholes, un tratamiento análogo con nitrógeno puede producir la descarboxilación y la descomposición de los anhídridos, éteres y lactonas, sin embargo no se producirá la hidrogenación de la superficie de la nanopartícula de diamante. Por lo tanto, la densidad de grupos hidroxilo en la superficie de la nanopartícula de diamante será distinta dependiendo de la atmósfera de hidrógeno o nitrógeno durante el post-tratamiento. Debido a que la presencia de grupos hidroxilo en las nanopartículas de diamante tienen un papel importante estabilizando las nanopartículas de oro, se observarán diferencias en la actividad catalítica dependiendo de si la preparación de las nanopartículas de diamante se ha realizado con hidrógeno o con nitrógeno.

El siguiente esquema (Figura 6) detalla los tratamientos realizados sobre las muestras de diamante así como los posibles grupos funcionales que se encuentran en la superficie de la nanopartícula de diamante en cada caso.

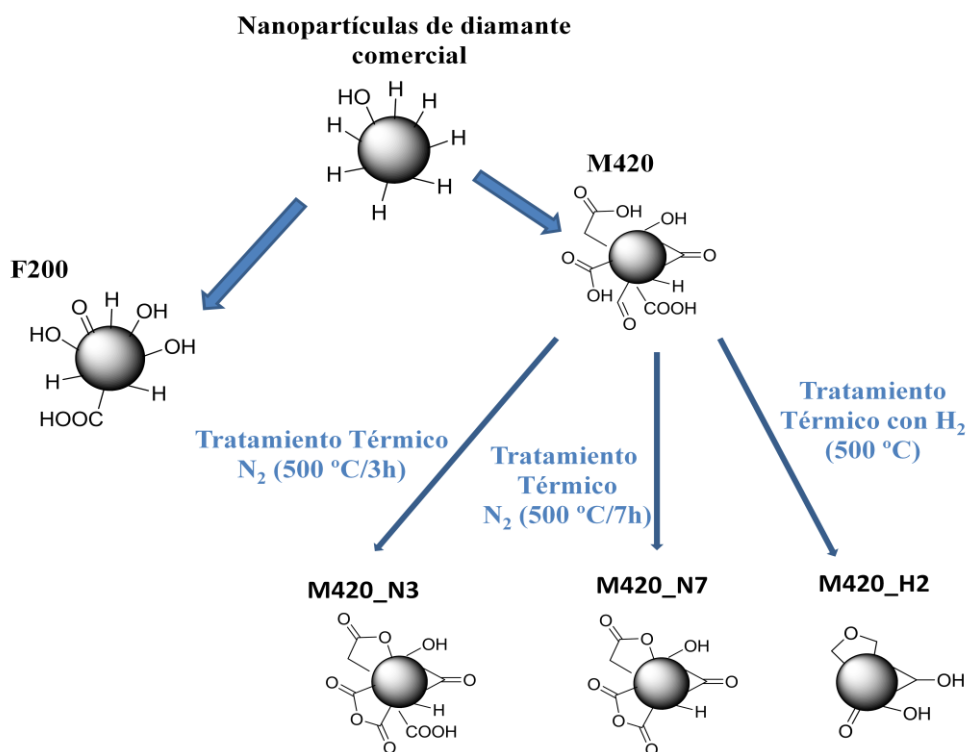


Figura 6. Tratamientos y funcionalización de las nanopartículas de diamante.

4.2 Caracterización de los materiales empleados como soporte

Las cinco muestras han sido caracterizadas mediante espectroscopía FT-IR, análisis elemental, ^{13}C -RMN, TPD-MS y espectroscopía XPS.

4.2.1 Espectroscopía FT-IR

La Figura 7 muestra los espectros de FT-IR correspondientes a las muestras de nanopartículas de diamante.

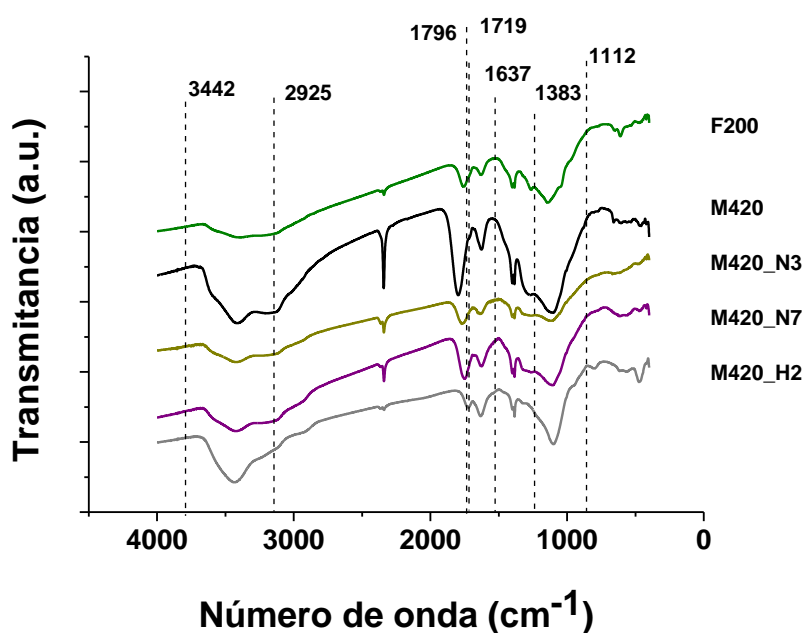


Figura 7. Espectros de FT-IR correspondientes a las muestras de nanopartículas de diamante.

Se puede observar la presencia de una banda ancha entre 3650 y 2700 cm^{-1} que puede ser atribuida a la vibración de los grupos $-\text{OH}$ en los ácidos carboxílicos. En la región de CO aparece un pico intenso a 1796 cm^{-1} , acompañado de un hombro a 1719 cm^{-1} , que corresponde probablemente a los grupos anhídrido y es compatible con la presencia de grupos carboxílicos.

El tratamiento térmico con H_2 produce un cambio en la zona de vibración de $-\text{OH}$ con una banda más simétrica, característica de los alcoholes, que aparece a 3442 cm^{-1} e incluso vibraciones del grupo $-\text{CH}$ a 2925 cm^{-1} . Estos cambios en la región de $-\text{OH}$ van

acompañados de la completa desaparición de la intensa banda de anhídrido y un decrecimiento de la intensidad de C=O a 1719 cm^{-1} .

Cuando el post-tratamiento térmico se lleva a cabo con N_2 también se observa un decrecimiento en la intensidad de la banda de -OH entre 3650 y 2800 cm^{-1} aunque la forma de la banda es similar. Es importante resaltar que se observa un decrecimiento de la intensidad de la banda de C=O, además el máximo de esta banda aparece ahora a 1760 cm^{-1} que corresponde a las lactonas.

Comparando los espectros FT-IR de los tratamientos con N_2 y H_2 , mediante el tratamiento con H_2 se observa una mayor intensidad en la banda de vibración de los grupos -OH y se obtiene un pico que corresponde al grupo -OH del alcohol. Además, la muestra tratada con H_2 tiene también una menor intensidad de la banda en la región de CO comparado con la muestra tratada con N_2 . Finalmente, se puede concluir del análisis mediante espectroscopía FT-IR que, con el tratamiento con N_2 se consigue una descomposición térmica de los ácidos carboxílicos formándose éteres mientras que con el tratamiento con H_2 se obtiene una reducción de los grupos CO incrementándose la población de grupos OH.

4.2.2 Análisis elemental

El estudio de espectroscopía de FT-IR mostrado anteriormente es compatible con las variaciones en el análisis químico de los sólidos. Se observa una reducción en el contenido de oxígeno independientemente del tratamiento escogido, además, cuando el tratamiento térmico se realiza con H_2 se observa un incremento en la proporción relativa de H/C con respecto al tratamiento con N_2 indicando que se ha producido una adición de hidrogeno en el sólido. Los análisis elementales realizados se muestran en la siguiente tabla:

| | N | C | H | O |
|---------------------------|-----|------|-----|------|
| Diamante comercial | 2,5 | 89,1 | 1 | 7,5 |
| F200 | 2,2 | 84,8 | 0,5 | 12,6 |
| M420 | 2,5 | 84,8 | 0,3 | 12,3 |
| M420N3 | 2,7 | 88 | 0,5 | 8,9 |
| M420N7 | 2,7 | 87,5 | 0,5 | 9,4 |
| M420H2 | 2,6 | 89,2 | 0,8 | 7,4 |

Tabla 2. Análisis elemental de las muestras de nanopartículas de diamante.

4.2.3 RMN

Las muestras también han sido caracterizadas mediante espectroscopía RMN de sólidos mediante ¹³C-RMN. La Figura 8 muestra los espectros RMN de polarización cruzada ¹H ¹³C y *Bloch decay* de las muestras analizadas:

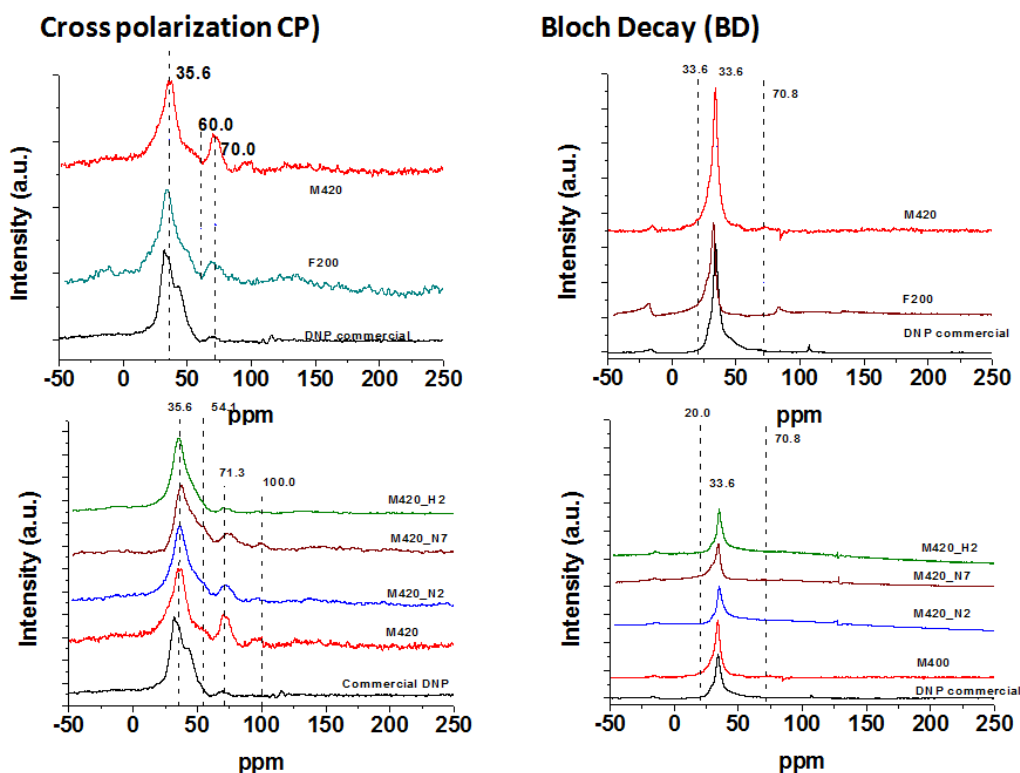


Figura 8. Espectros RMN de las muestras de nanopartículas de diamante.

Debido a la baja relajación de los rígidos carbonos cuaternarios, el espectro *Bloch decay* de las muestras sólo permite detectar carbonos centrales correspondientes a la mayoría de átomos de carbono presentes en las muestras, pero no revela diferencias en la calcinación o los post-tratamientos empleados. Sin embargo, la técnica de polarización cruzada es muy informativa en relación a los grupos funcionales introducidos en los diferentes tratamientos, haciendo posible correlacionar estos cambios con la espectroscopia de FT-IR. En particular, dos bandas que aparecen a 71 y 54 ppm, la última como un hombro de la señal correspondiente a los carbonos centrales donde se aprecian los cambios estructurales en las muestras de diamante dependiendo del tratamiento empleado. El pico a 71 ppm no está presente en la muestra de diamante comercial y se atribuye a la formación de grupos éster, la mayor intensidad de esta señal aparece tras la calcinación a 420°C. Con el post-tratamiento en presencia de N₂ se reduce considerablemente su intensidad y cuando el post-tratamiento se lleva a cabo en presencia de H₂, la señal de 71 ppm llega prácticamente a desaparecer indicando que este tratamiento es el más indicado para eliminar este tipo de grupos funcionales. Una tendencia similar se observa con el pico a 54 ppm. Este hombro aparece durante el proceso de calcinación aeróbica y se reduce durante el post-tratamiento con H₂ principalmente. Este hombro a 54 ppm se atribuye a los carbonos enlazados a oxígenos en los grupos –OH que se convierten en grupos CO con el tratamiento con N₂ o H₂ e incluso en algunos casos en CH con el tratamiento con H₂.

4.2.4 TPD-MS

Para una mayor información se ha obtenido el análisis TPD-MS de las cinco muestras de nanopartículas de diamante. TPD es una técnica que ha sido ampliamente aplicada en la caracterización de materiales carbonosos y existe una gran cantidad de información en la literatura para una correcta asignación de los picos obtenidos. De la literatura se sabe que los grupos tales como ácidos carboxílicos, lactonas y anhídridos presentes en las muestras se descomponen a CO₂. Otros grupos funcionales oxigenados como carbonilos o éteres se descomponen a temperaturas más elevadas en forma de CO. Por lo tanto, la evolución de CO₂ a bajas temperaturas de desorción indica la presencia de grupos carboxílicos y sus derivados. Las Figuras 9 y 10 muestran los datos experimentales obtenidos para el análisis mediante TPD-MS de las seis muestras de nanopartículas de diamante.

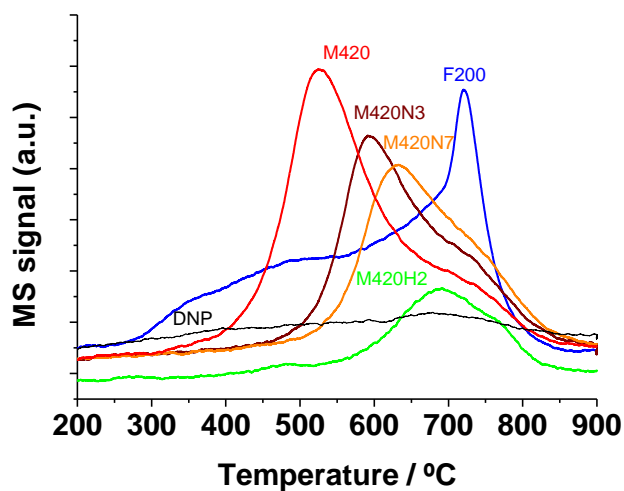


Figura 9. Análisis TPD de las muestras de nanopartículas de diamante.

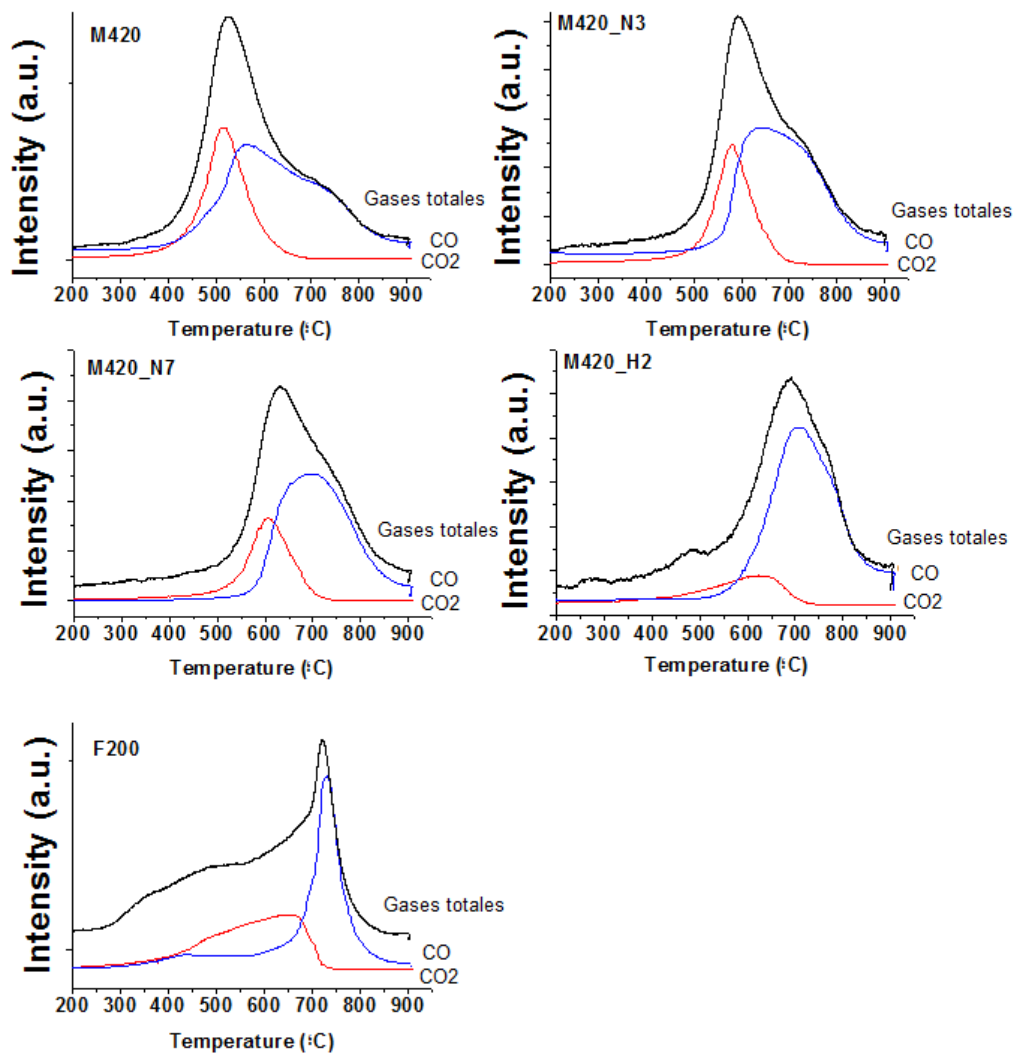


Figura 10. Análisis TPD-MS de las muestras de nanopartículas de diamante.

Una comparación de los datos experimentales indica que el post-tratamiento térmico reduce la intensidad absoluta de emisión de los gases. El CO_2 y el CO residual aparecen a mayores temperaturas después del post-tratamiento térmico. Estos efectos en los perfiles de CO_2 y CO son más acusados cuando el tratamiento térmico se realiza con H_2 . Los datos obtenidos del análisis TPD-MS se pueden interpretar considerando que el post-tratamiento favorece la descarboxilación (caracterizada por una pérdida de CO_2 a bajas temperaturas) y la pérdida de lactonas y anhídridos (caracterizadas por la pérdida de CO_2 o CO_2+CO respectivamente), siendo el perfil de CO observado después del post-tratamiento térmico atribuible a los grupos carbonilo y éter que puedan quedar en la superficie de la nanopartícula de diamante.

4.2.5 Espectroscopía XPS

La espectroscopía XPS es una técnica de la cual se puede extraer una gran cantidad de información para caracterizar los materiales carbonosos y se dispone de una cantidad de información considerable de este tipo de materiales en la literatura. De hecho, el pico de carbono 1s es un estándar o referencia en este tipo de espectroscopia. En este caso, los picos de carbono 1s de las cuatro muestras pueden ser deconvolucionadas adecuadamente a cuatro componentes correspondiendo a los carbonos centrales (átomos de carbono tetracoordinados a cuatro átomos de carbono), C enlazado a $-\text{OH}$ o éteres, CO, carbonilos y carboxilos (Figura 14). De acuerdo con la caracterización anterior mediante FT-IR y TPD-MS, la muestra inicial de diamante contiene los tres componentes principales siendo el mayor el atribuido a CO. El post-tratamiento térmico con N_2 y con H_2 traslada el máximo de energía a valores menores y cambia la distribución de los tres picos, el mayor componente corresponde a C enlazado a $-\text{OH}$ o éter. Estos cambios son debidos a la descarboxilación térmica de grupos carboxílicos, ésteres, lactonas y anhídridos como se observa en los análisis FT-IR y TPD-MS. Los cambios en los picos XPS de O1s también reflejan la desaparición de oxígenos sp^2 apareciendo a menores energías después del tratamiento térmico (Figuras 11 y 12).

Las figuras 11, 12, 13 y 14 muestran los espectros XPS C1s y O1s de las cinco muestras analizadas así como la deconvolución de los picos y los cambios que ocurren durante el tratamiento con nitrógeno e hidrógeno.

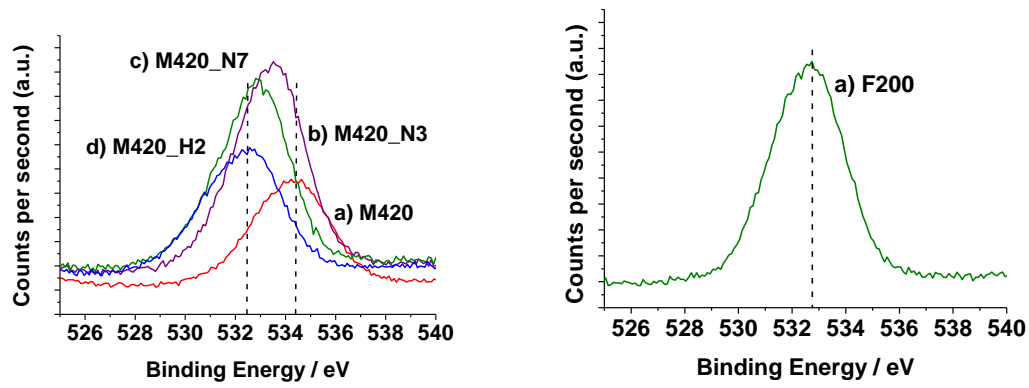


Figura11 . Espectro XPS O1s de las muestras de nanopartículas diamante.

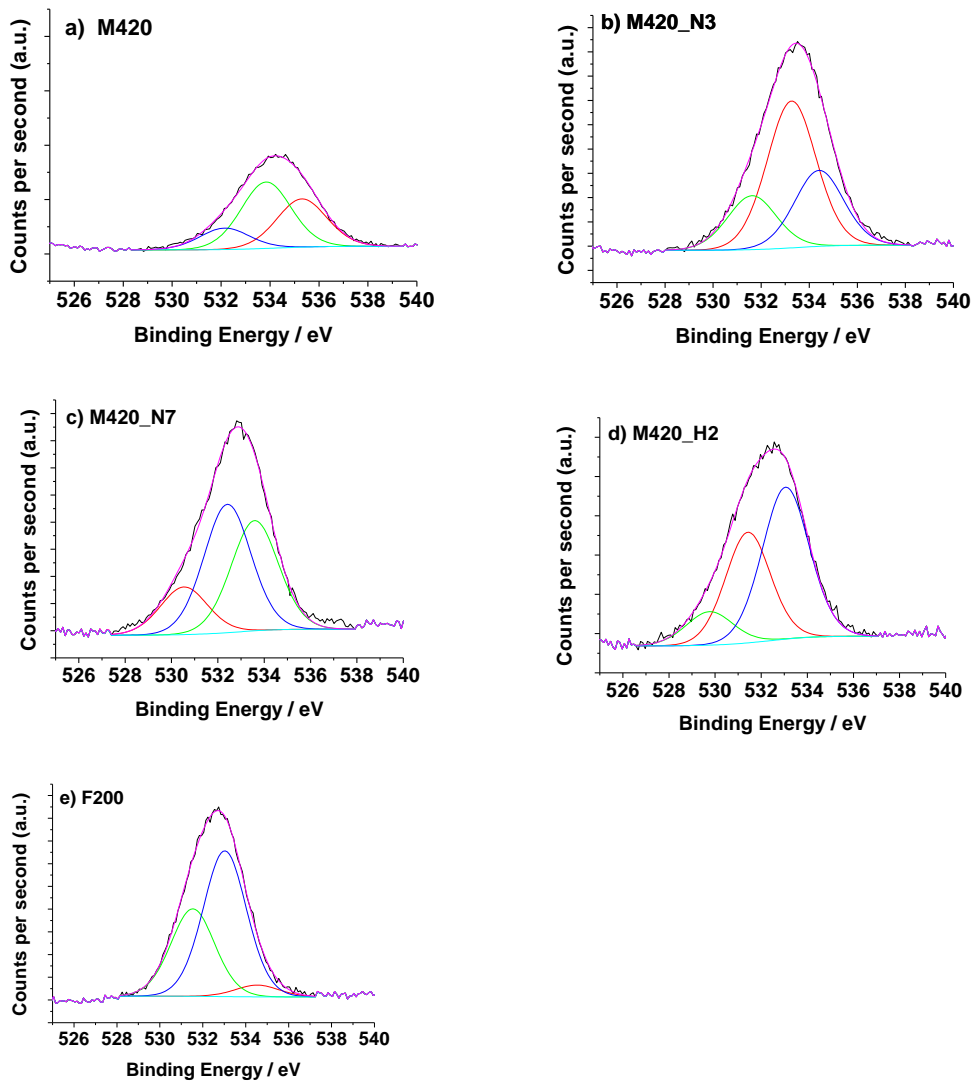


Figura 12. Espectros XPS O1s deconvolucionados de las muestras de nanopartículas de diamante.

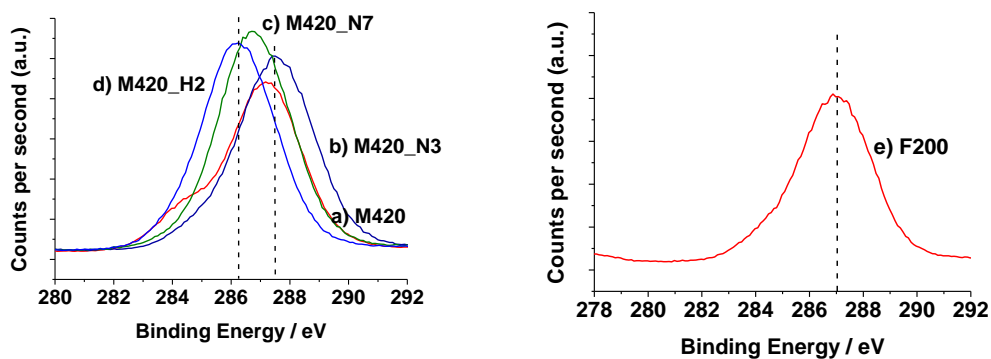


Figura 13. Espectro XPS C1s de las muestras de nanopartículas de diamante.

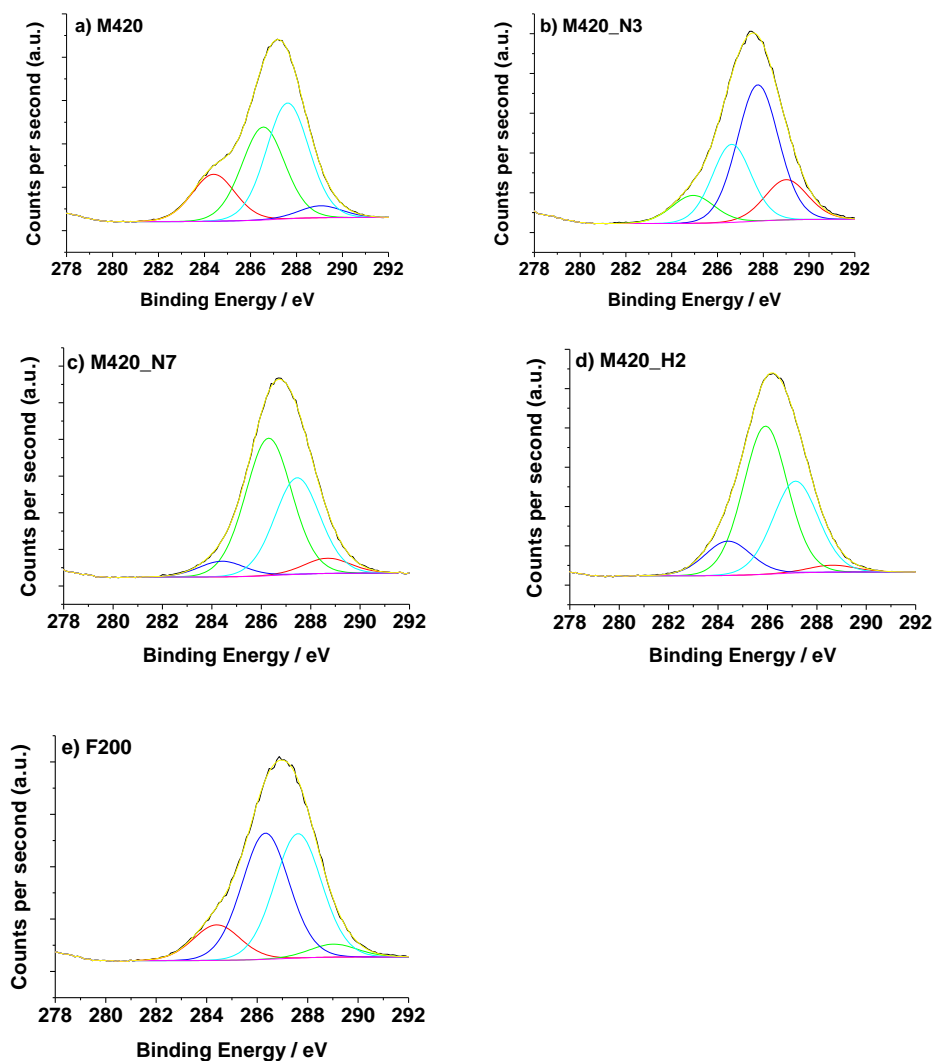


Figura 14. Espectros XPS C1s deconvolucionados de las muestras de nanopartículas de diamante.

4.3 Deposición del oro

Una vez se han tenido caracterizadas las cuatro muestra de nanopartículas de diamante, se procede a la deposición de nanopartículas de oro siguiendo un procedimiento llamado método del poliol, el cual consiste en calentar en etilenglicol una solución de HAuCl_4 en presencia de las muestras de nanopartículas de diamante. Mediante este proceso el etilenglicol reduce el Au(III) a nanopartículas de Au que se depositan en la superficie de las nanopartículas de diamante. La ventaja de este método con respecto a otros métodos como el de deposición-precipitación, es la completa deposición de todo el oro presente en el sistema, así como la reproducibilidad de la distribución del tamaño de partícula y un menor tiempo de preparación.

Las muestras de Au/D preparadas se muestran en la tabla siguiente:

| Muestra |
|----------------|
| Au-F200 |
| Au-M420 |
| Au-M420N3 |
| Au-M420N7 |
| Au-M420H2 |

Tabla 3. Muestras preparadas de oro soportado sobre diamante.

Estas muestras se prepararon con una carga de Au de 0.5 wt. % o menor ya que se sabe que una carga superior hace que se obtengan nanopartículas de Au de mayor tamaño y por lo tanto una menor actividad catalítica.

4.4 Caracterización de los materiales después de la deposición de oro

4.4.1 Análisis de difracción de rayos X

Las muestras resultantes han sido caracterizadas con difracción de rayos X (XRD).

Se observa que además de los picos característicos del diamante que aparecen a 43 y 75°, aparecen también los picos correspondientes a los planos de difracción del Au a 37,45 y 78° en algunas de las muestras analizadas (Figura 15). La Figura 15 muestra los difractogramas obtenidos para las cinco muestras de Au/D que se están estudiando.

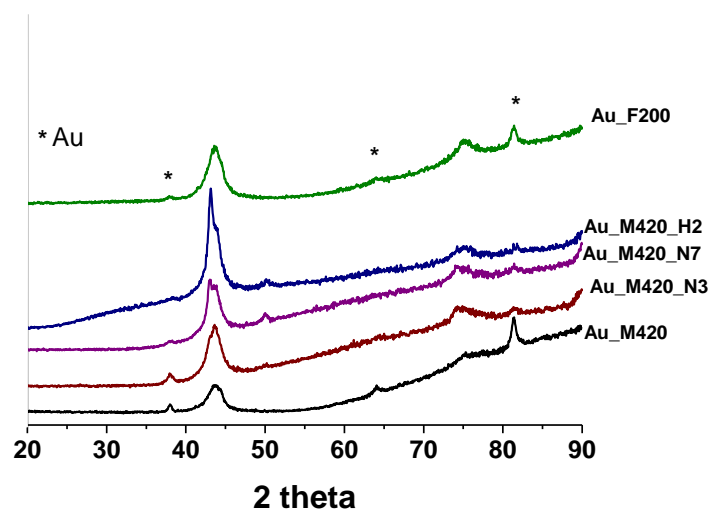


Figura 15. Difracción de rayos X de los distintos materiales preparados.

Es interesante resaltar que la intensidad y la anchura de los picos siguen una clara tendencia dependiendo del pretratamiento utilizado, el pico de mayor intensidad se observa para la muestra AuM420, esta intensidad decrece para las muestras pretratadas obteniéndose el pico de menor intensidad para la muestra con el tratamiento térmico con H₂. Los datos obtenidos se pueden interpretar como un decrecimiento del tamaño de partícula medio dependiendo del post-tratamiento realizado, siendo las muestras con mayor tamaño de partícula las que exhiben picos de difracción de rayos X (XRD) más intensos.

4.4.2 Análisis mediante TEM

Las conclusiones basadas en los análisis XRD se confirman con los análisis de TEM donde se pueden observar claramente las nanopartículas de Au. Las Figuras 16-20 muestran las imágenes más representativas de TEM correspondientes a las cinco muestras de Au/D analizadas, también se encuentran a continuación los análisis estadísticos de las distribuciones del tamaño de partícula para cada muestra objeto de este estudio (Gráficos 1-5).

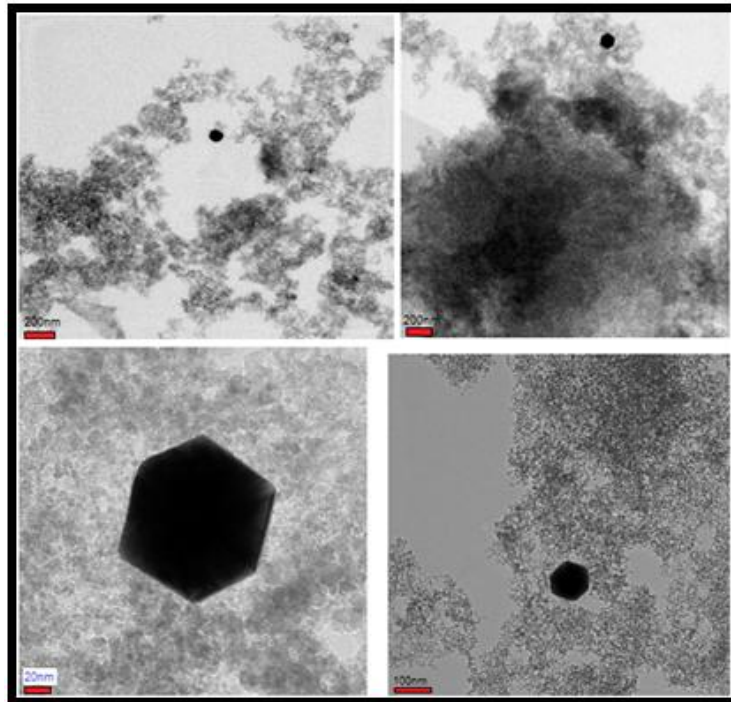


Figura 16. Imágenes de microscopía TEM de la muestra AuM420.

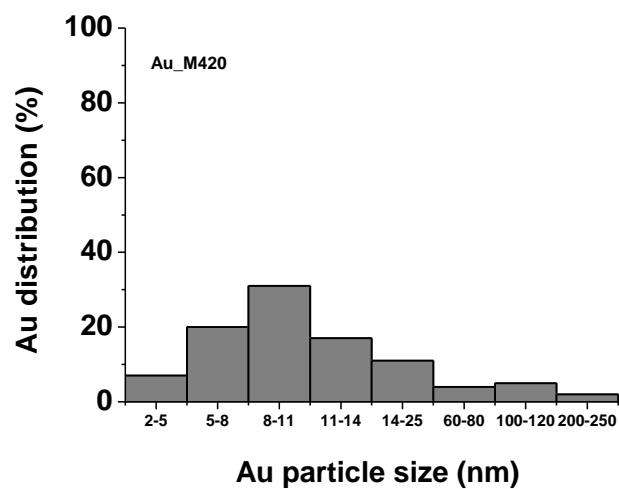


Gráfico 1. Distribución de tamaño de partícula para la muestra AuM420.

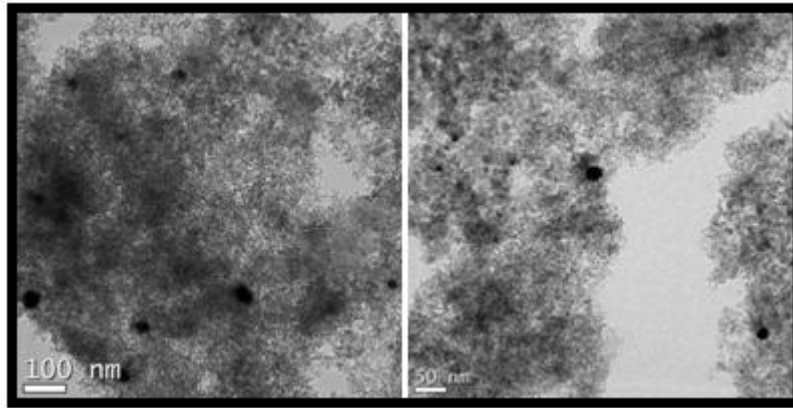


Figura 17. Imágenes de microscopía TEM de la muestra AuM420N3.

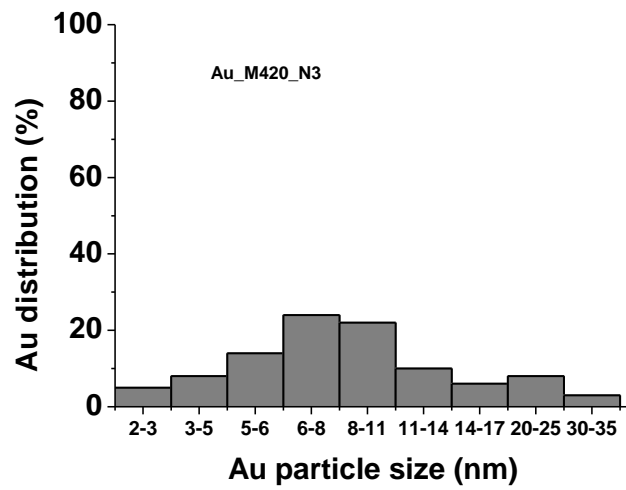


Gráfico 2. Distribución de tamaño de partícula para la muestra AuM420N3.

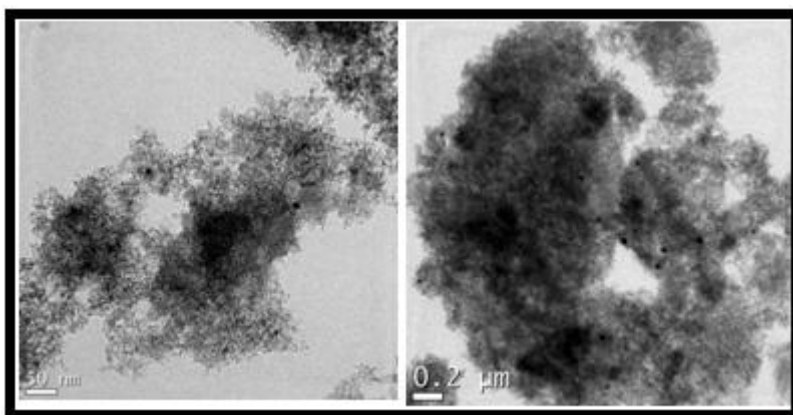


Figura 18. Imágenes de microscopía TEM de la muestra AuM420N7.

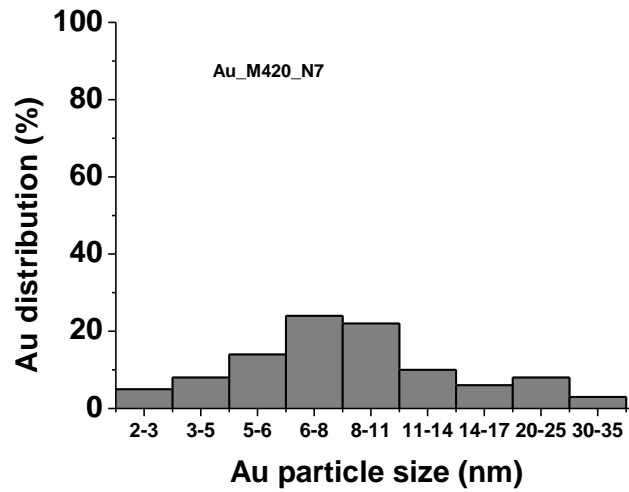


Gráfico 3. Distribución de tamaño de partícula para la muestra AuM420N7.

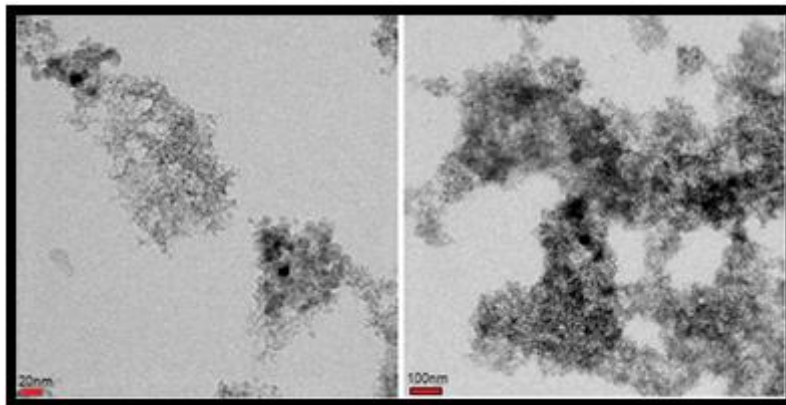


Figura 19. Imágenes de microscopía TEM de la muestra AuM420H2.

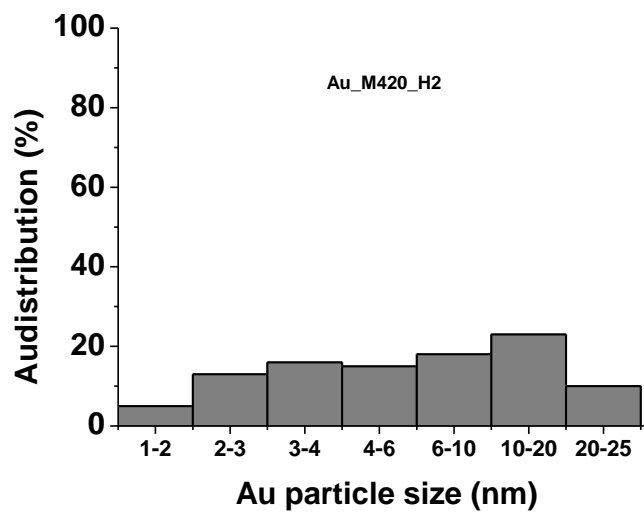


Gráfico 4. Distribución de tamaño de partícula para la muestra AuM420H2.

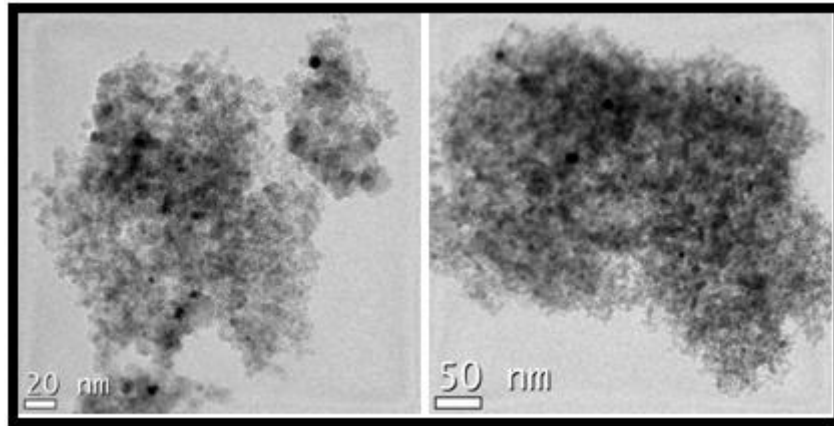


Figura 20. Imágenes de microscopía TEM de la muestra AuF200.

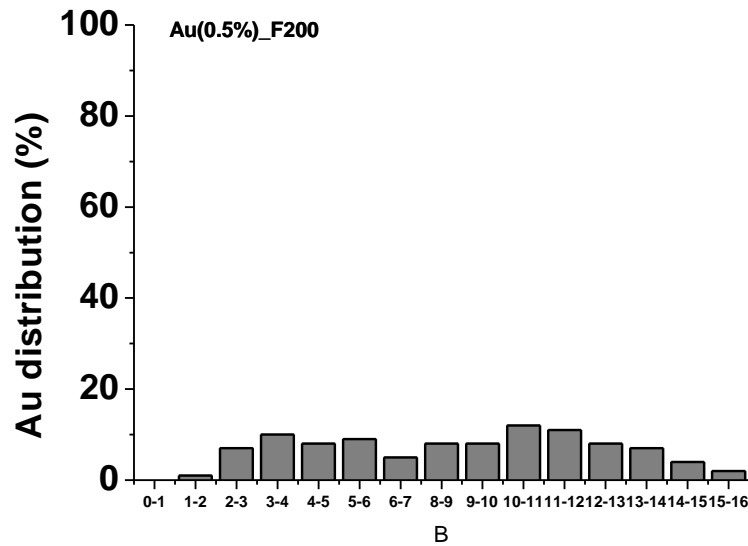


Gráfico 5. Distribución de tamaño de partícula para la muestra AuF200.

Es importante resaltar que el tamaño de partícula medio se ve fuertemente influenciado por el tratamiento del diamante y la carga de oro. Se asume que una adecuada modificación de la superficie del soporte es necesaria para lograr una deposición óptima del oro y una elevada actividad catalítica. También se sabe que una mayor carga de oro conlleva un mayor tamaño medio de partícula y una distribución de tamaños más amplia. Debido a esto, después de una oxidación térmica, la muestra AuM420 resultante exhibe una distribución de tamaños amplia donde se observa la presencia de partículas grandes con morfologías definidas. Con el tratamiento con N₂ se

consigue un decrecimiento en el tamaño medio de partícula y una reducción de la distribución de tamaños. El menor tamaño de partícula se consigue con el soporte de diamante que ha sido tratado con H₂ no observándose partículas de gran tamaño.

4.5 Actividad fotocatalítica

Como se ha comentado en la introducción del presente trabajo, el objetivo es el de determinar si procesos alternativos de oxidación pueden producir soportes de diamante capaces de ser usados para la síntesis de catalizadores heterogéneos sin la necesidad de utilizar tratamientos de Fenton que requieren grandes cantidades de reactivos generando un volumen considerable de residuos. Por lo tanto, el siguiente paso después de la preparación de las muestras de Au/D es el de evaluar la actividad catalítica para la degradación de fenol con luz visible y con la utilización de H₂O₂ como agente oxidante.

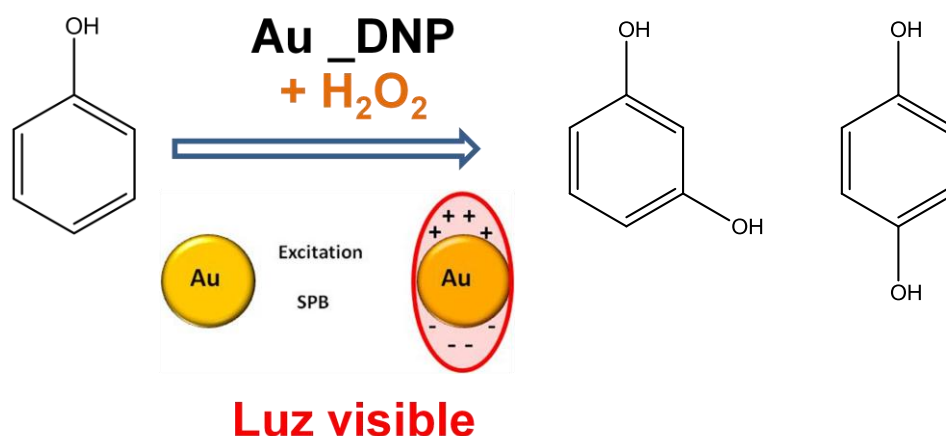


Figura 22. Esquema de la reacción foto-Fenton de degradación de fenol con un catalizador heterogéneo basado en nanopartículas de oro sobre nanopartículas de diamante.

En esta reacción se sigue la degradación de fenol con el tiempo así como el consumo de H₂O₂. En principio, de acuerdo con los conocimientos que se tienen de la catálisis con oro, en general y para esta reacción en particular se puede anticipar que las muestra de Au con un menor tamaño de partícula deben presentar una mayor actividad catalítica.

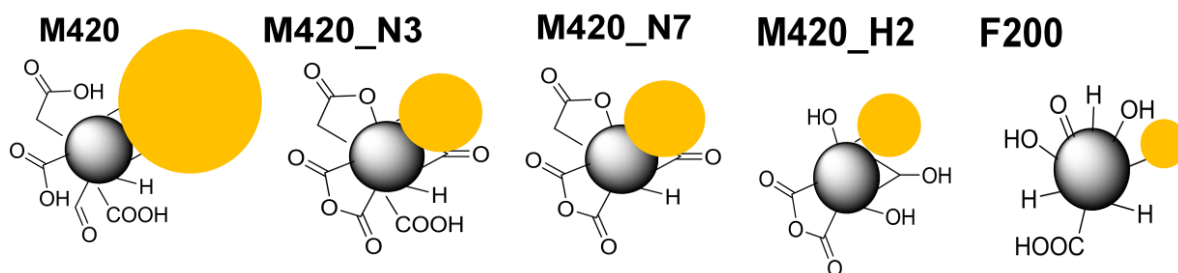


Figura 23. Esquema de las distintas muestras de Au/D y comparación de tamaños de nanopartículas de oro.

Como se puede observar en el Gráfico 6 esta conocida relación entre el tamaño de partícula y la actividad catalítica también se cumple en el presente caso, siendo la muestra más activa la F200, correspondiendo esta muestra a la que el soporte ha sido funcionalizado mediante un tratamiento químico. Sin embargo, también se obtiene una actividad considerable con la muestra que ha sido oxidada térmicamente y se le ha aplicado un post-tratamiento con H_2 . No obstante la muestras sometidas a un post-tratamiento térmico en presencia de N_2 , así como la muestra que no ha sido sometida a post-tratamiento, presentan actividades relativamente bajas, como se ha explicado anteriormente, este hecho es debido a que dichas muestras poseen un mayor tamaño de partícula de oro producido por una mayor presencia de grupos carboxílicos, ésteres y anhídridos en la superficie de la nanopartícula de diamante.

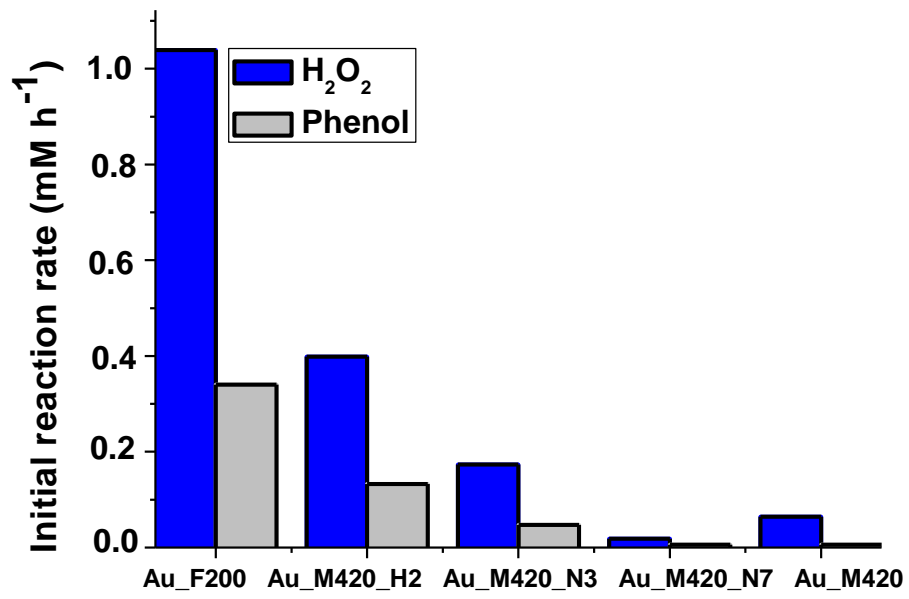


Gráfico 6. Actividad catalítica de las muestras de Au/D.

5. CONCLUSIONES

Las nanopartículas de oro soportadas en nanopartículas de diamante tratadas son excelentes catalizadores para la descomposición de fenol con H_2O_2 a través de la generación de radicales $\cdot OH$. El interés de este catalizador comparado con otros sólidos es el alto porcentaje de radicales $\cdot OH$ que pueden ser generados en el sistema. Además, la actividad de las nanopartículas de oro soportadas en diamante tiene una fuerte dependencia con el tamaño medio de la nanopartícula y su distribución.

En el presente trabajo se ha demostrado que una oxidación aeróbica de la superficie del diamante a temperaturas moderadas introduce grupos funcionales oxigenados. Con el post-tratamiento de estos grupos, principalmente en presencia de H_2 , las nanopartículas de diamante pueden ser usadas como soporte para nanopartículas de oro. El catalizador preparado de esta forma exhibe una considerable actividad catalítica y tiene la ventaja de que la preparación del soporte no ha requerido de el uso reactivos líquidos que generan residuos. Además, los resultados obtenidos concuerdan con los conocimientos establecidos en la catálisis del oro donde para lograr una elevada actividad catalítica se requieren nanopartículas de oro de reducido tamaño.

También se puede concluir que, siendo el procedimiento de deposición del oro el mismo para todas las muestras analizadas, el método del poliol, el tamaño medio de partícula depende de la carga de oro y de las características de la superficie del diamante. Este estudio abre el camino para nuevos procedimientos de preparación del soporte donde se ha evitado el uso de grandes cantidades de reactivos altamente peligrosos y contaminantes como el ácido sulfúrico o metales de transición.

6. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Pera-Titus, M.; García-Molina, V.; Baños, M. A.; Giménez, J.; Esplugas, S. *Appl. Catal. B-Environ.* **2004**, 47, 219-256.
- (2) Navalón, S.; Alvaro, M.; Garcia, H. *Appl. Catal. B-Environ.* **2010**, 99, 1-26.
- (3) Neyens, E.; Baeyens, J. *J. Hazard. Mater.* **2003**, B98, 33-50.
- (4) Pignatello, J. J.; Oliveros, E.; Mackay, A. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* **2006**, 36, 1-84.
- (5) Goldstein, S.; Meyerstein, D.; Czapski, G. *Free Radical Bio. Med.* **1993**, 15, 435-445.
- (6) Mantzavinos, D. *Process Saf. Environ.* **2003**, 81, 99-106.
- (7) Garrido-Ramirez, E. G.; Theng, B. K. G.; Mora, M. L. *Appl. Clay Sci.* **2010**, 47, 182-192.
- (8) Centi, G.; Perathoner, S.; Torre, T.; Verduna, M. G. *Catalysis Today* **2000**, 55, 61-69.
- (9) Bigda, R. J. *Chem. Eng. Prog.* **1995**, 91, 62-66.
- (10) Regina C. C. Costa; Flávia C. C. Moura; J. D. Ardisson; J. D. Fabris; Lago, R. M. *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, 83, 131-139.
- (11) Yi-Fan Han; Nopphawan Phonthammachai; Kanaparthi Ramesh; Ziyi Zhong; White, T. *Environmental Science and Technology* **2007**, 42, 908-912.
- (12) Larachi, F.; Lévesque, S.; Sayari, A. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **1998**, 73, 127-130.
- (13) Wang, J.; Park, J. N.; Jeong, H. C.; Choi, K. S.; Wei, Z. Y.; Hong, S. I.; Lee, C. W. *Energy and Fuels* **2004**, 18, 470-476.
- (14) Gonzalez-Olmos, R.; Roland, U.; Toufar, H.; Kopinke, F. D.; Georgi, A. *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, 89, 356-364.
- (15) Navalón, S.; Martín, R.; Alvaro, M.; García, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8403-8407.
- (16) Navalón, S.; Martín, R.; Alvaro, M.; García, H. *ChemSusChem* **2011**, 4, 650-657.

Bibliografía

- (17) Navalon, S.; Amarajothi Dhakshinamoorthy; Alvaro, M.; García, H.
ChemSusChem **2011**, 4, 1712-1730.
- (18) Amarajothi Dhakshinamoorthy; Navalon, S.; Alvaro, M.; García, H.
ChemSusChem **2012**, 5, 46-64.