

CAPITULO III

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1. Difracción de Rayos X.

En la figura 3.1 se muestran los patrones de difracción del dióxido de titanio comercial Degussa P25, el dióxido de titanio preparado por el método sol gel a pH3 y pH7 de síntesis, así como los materiales sulfatados y el dopado con cobre, en donde se observan los picos característicos de la fase anatasa a 25.3, 37.9, 47.9, 55.3, y 62.5 grados en la escala 2θ , la cual se ha reportado que es la fase activa ⁽²⁸⁾ para este tipo de catalizador, así mismo se observan trazas de la fase rutilo a 27.2, 36 grados en la escala 2θ .

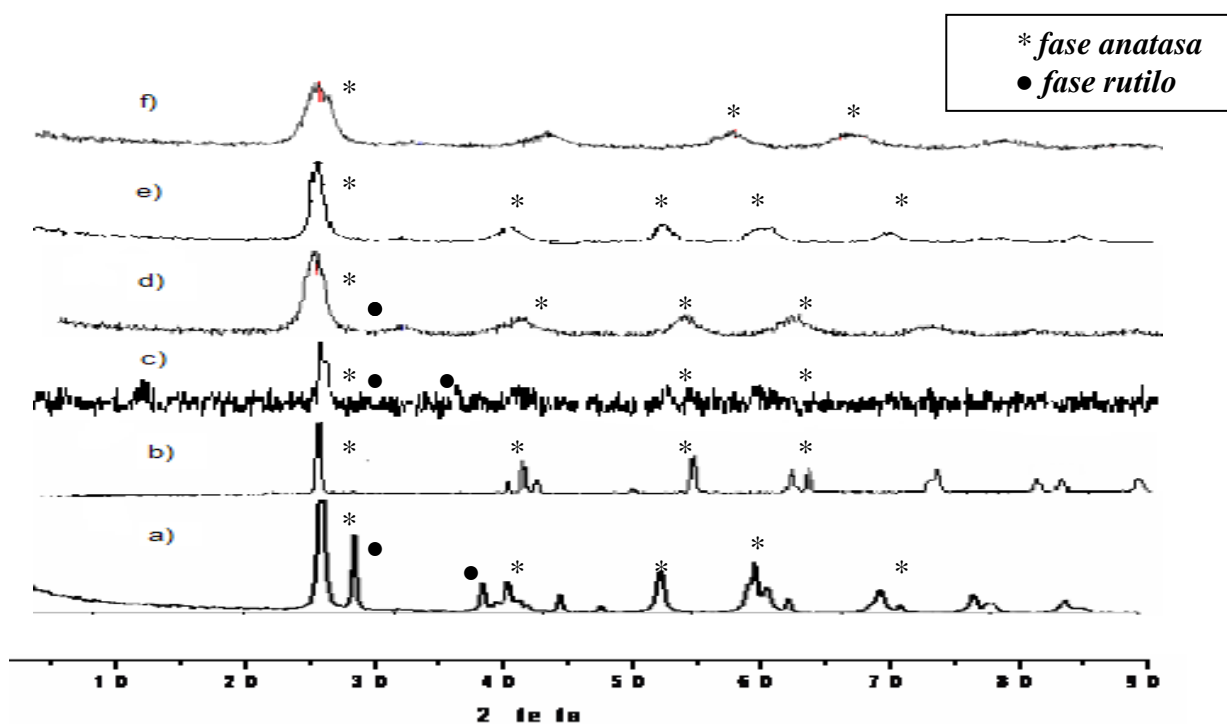


Figura 3.1. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores a) TiO_2 Degussa P 25, b) TiO_2 sol-gel pH3, c) TiO_2 sol-gel pH7, d) $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^-$ pH3, e) $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^-$ pH7 y f) TiO_2 pH3 dopada con cobre.

El tamaño del cristal de los catalizadores se determinó acuerdo a la ecuación de Scherrer;

$$D_p = k\lambda / (B\cos\theta) \quad (3)$$

Donde D_p es el diámetro de la partícula, λ es la longitud de onda de la radiación, θ es el ángulo de difracción, k es la constante de Scherrer la cual toma un valor de 0.9 y B es la anchura del pico a la altura media, la cual se expresa en radianes.⁽³⁷⁾

En la Tabla 3.1 se presenta el tamaño de cristal así como la estructura cristalina del dióxido de titanio comercial (Degussa P25) y de los catalizadores preparados por sol-gel a diferentes pH, se observa que el catalizador sintetizado a pH 3 presenta la fase anatasa pura, igual a lo reportado por M. A. Santana-Aranda y col.⁽³⁰⁾

Tabla 3.1. Tamaño de cristal del catalizador comercial y de los catalizadores sintetizados.

Catalizador.	Tamaño de cristal (nm)	Fases cristalinas
TiO ₂ Degussa P25	54.3	Anatasa-rutilo
TiO ₂ pH 3	30.1	Anatasa
TiO ₂ pH 7	33.9	Anatasa-rutilo
TiO ₂ -SO ₄ ⁻ pH3	16.2	Anatasa-rutilo
TiO ₂ -SO ₄ ⁻ pH7	20.3	Anatasa
TiO ₂ - Cu pH 3	27.1	Anatasa

3.2. Fisisorción de nitrógeno (BET).

Esta técnica permitió conocer el área específica de los catalizadores sintetizados.

La Tabla 3.2 muestra el área específica del dióxido de titanio comercial (Degussa P25) y de los catalizadores preparados por el método sol-gel preparados a diferentes pH, los resultados muestran que la síntesis llevada a cabo por sol-gel, produce catalizadores de mayor área específica que el catalizador comercial alcanzando un máximo de 24 m²/g, es fuertemente dependiente del pH de síntesis. En cuanto al material sulfatado, se observa es el que presenta mayor área específica en comparación con la titania pura y la comercial, similar a lo reportado por Suzuki Yamazaki y col., 2000. ⁽²⁹⁾

Tabla 3.2. Área específica de catalizadores.

Catalizador.	Área específica (m ² /g)
Degussa P25	12
TiO ₂ pH 3	24
TiO ₂ pH 7	5
TiO ₂ -SO ₄ ⁼	91

3.3. Análisis Térmicos.

Mediante el análisis termogravimétricos, se valoró la pérdida de peso y los cambios químicos y estructurales que tiene esta muestra durante el proceso de tratamiento térmico. En la Figura 3.2 se presenta la curva del análisis termogravimétrico (ATG), en la que se observa la pérdida de peso del TiO₂ sol-gel en función de la temperatura.

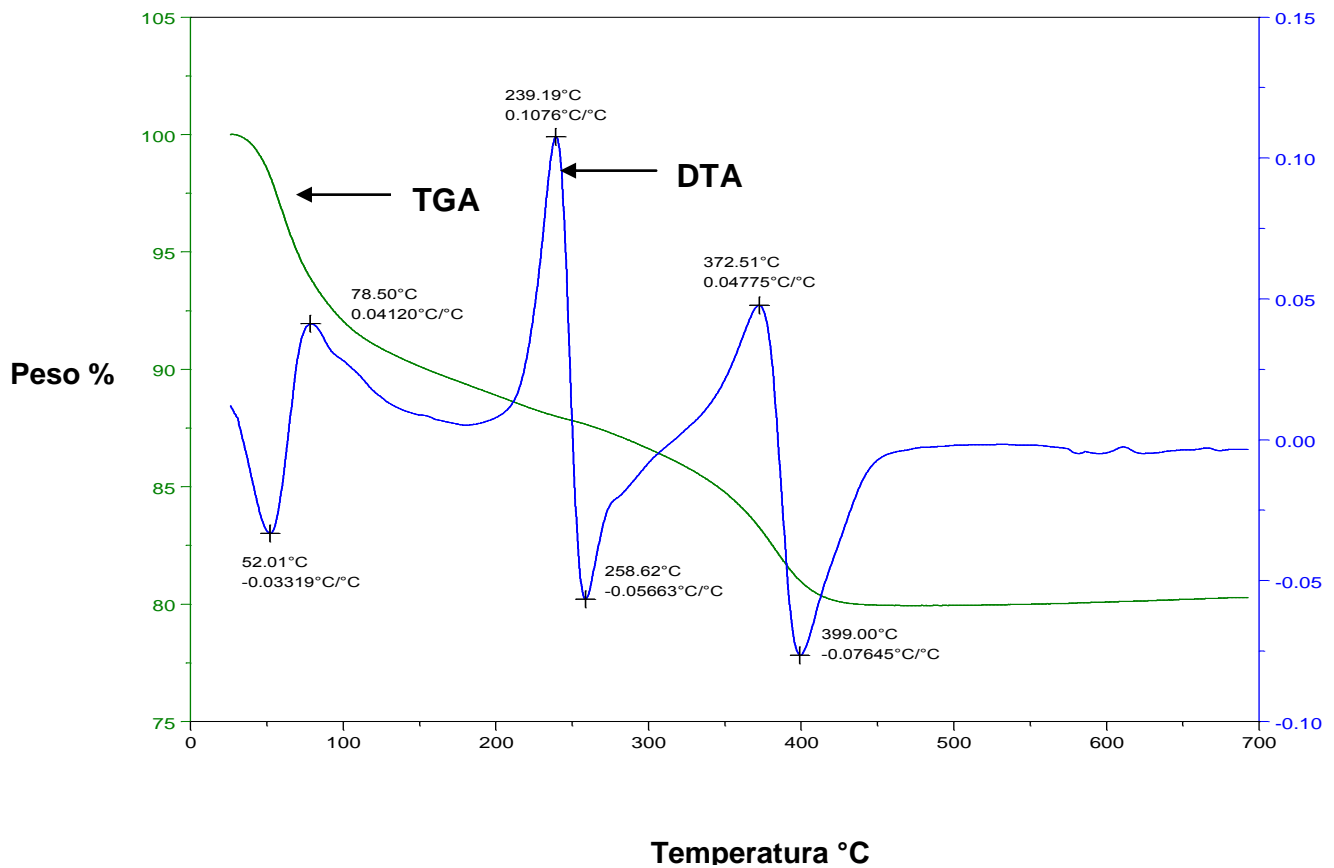


Figura 3.2. Análisis térmico (TGA-DTA), de TiO₂ sol-gel.

En la figura 3.2, la línea (ATG) indica que existe una pérdida de peso de alrededor de un 20% en el intervalo de 30 a 400° C, lo que se relaciona con la pérdida del agua y la combustión de materia orgánica. A partir de los 400°C el dióxido de titanio ya no presenta pérdida de peso, ya que existe un ordenamiento de la estructura. En la curva (DTA) se observa un pico endotérmico a los 50°C atribuido al agua fisisorbida; entre los 90 y 240°C, existen dos señales exotérmicas, las cuales representan una pérdida de peso a causa de la combustión de la materia orgánica remanente en la estructura del material ⁽³⁸⁾. El pico exotérmico común para la titania pura aparece en el intervalo de 270 a 390°C, señal de que hay un cambio en la estructura cristalina de la TiO₂ en su fase de transición anatasa ⁽³⁹⁾.

A los 400°C el pico que se puede observar corresponde a reordenamientos de las estructuras y cambios de fase cristalina, por lo cual el material preparado se puede considerar como estable. Así como, el pico exotérmico a los 600°C que corresponde a la cristalización de TiO₂ en la fase de transición de rutilo.

3.4. Absorción atómica.

La técnica de absorción atómica permitió cuantificar el contenido real de cobre depositado en el TiO₂ y confirmar si el método de impregnación fue confiable. Teóricamente el catalizador fue promovido con 0.5 % en peso de cobre, el contenido real determinado por absorción atómica fue de 0.458 % en peso de cobre.

El equipo que se utilizó para este análisis es un GBC 9020.

3.5. Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).

La utilización de ésta técnica permitió identificar los grupos funcionales existentes en los materiales sintetizados.

En la Figura 3.3 se muestran los espectros FTIR de la titania sol-gel a pH 3 y pH 7 así como de la titania sulfatada a los mismos pH; las bandas localizadas a 1380 cm^{-1} se atribuyen a la presencia de sulfatos; se observa a 1600 cm^{-1} una señal asignada a moléculas de agua absorbida la cual se distingue más en los catalizadores TiO_2 pH3 y $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^-$ pH7, una banda ancha localizada a $500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ asignada a vibraciones del enlace Ti-O, las cuales son reportadas por López y col.⁽⁴⁰⁾, quienes reportan este tipo de enlace a $1032,786$ y 564 cm^{-1} .

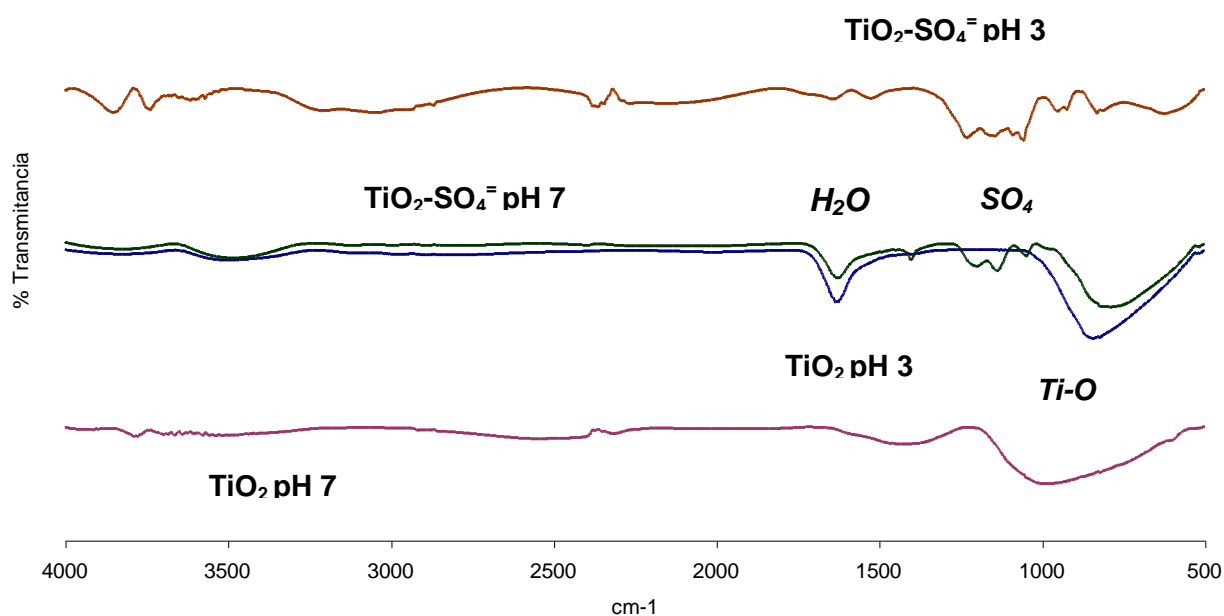


Figura 3.3. FTIR de los catalizadores sintetizados.

3.6. Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa.

La determinación de la longitud de onda de activación del catalizador se hace por medio de la técnica de reflectancia difusa.

La Figura 3.4 muestra el espectro de reflectancia difusa de la TiO_2 comercial, así como la longitud de onda a la cual el catalizador se activa; en este caso, la longitud de onda resultante fue de 397 nm que corresponde a una energía de banda prohibida (E_g) de 3.1234 eV.

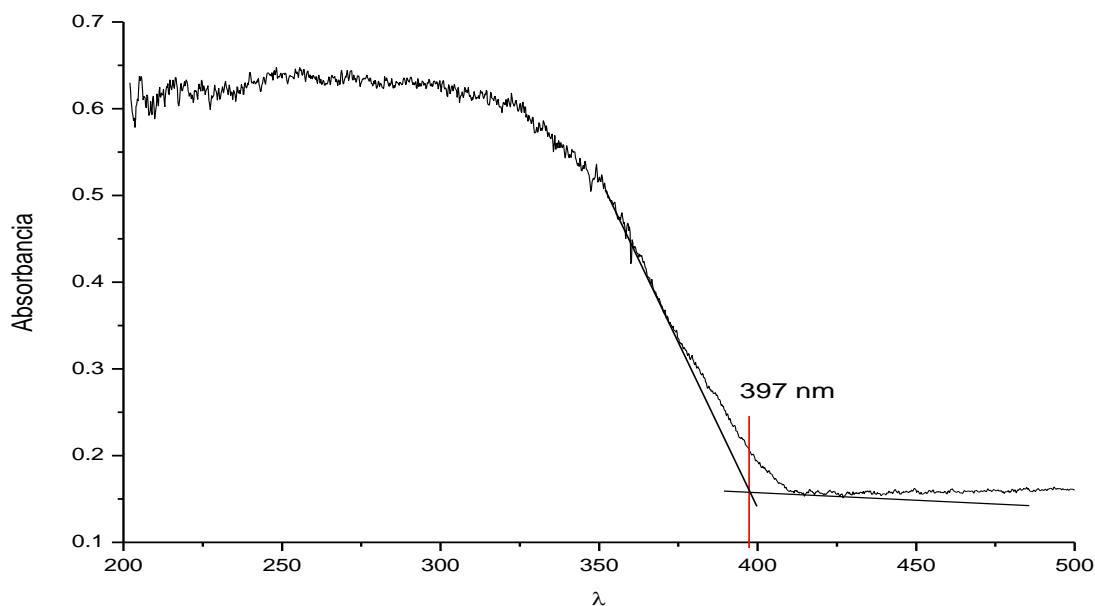


Figura 3.4. Espectro de reflectancia difusa del TiO_2 comercial Degussa P25.

En la Tabla 3.3 se observan los resultados de longitud de onda y energía de banda prohibida para los diferentes catalizadores y la titania comercial. De los datos de E_g se desprende que no existe un efecto pronunciado sobre este parámetro por efecto del pH de síntesis ya que los valores son similares a los obtenidos con el dióxido de titanio Degussa P25. (Martínez y col., 2003, Cheng y col., 1995,

Manrriquez y col., 2002). ⁽⁴¹⁻⁴²⁾ Se muestra también, que las titanias sulfatadas presentan valores menores a la energía de banda prohibida del dióxido de titanio, motivo por el cual no resultaron con buena actividad fotocatalítica.

Tabla 3.3. Longitud de onda y energía de banda prohibida.

Catalizador.	Longitud de Onda λ (nm)	Eg (eV)
Degussa P25	398	3.11
TiO ₂ pH 3	395	3.13
TiO ₂ pH 7	397	3.12
TiO ₂ – SO ₄ ²⁻ pH 3	419	2.9
TiO ₂ – SO ₄ ²⁻ pH 7	422	2.9
TiO ₂ – Cu pH 3	398	3.11

3.7. Actividad fotocatalítica.

3.7.1. Análisis de reacción por Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (CLAR) y por Carbón Orgánico Total (COT).

El objetivo principal de este proyecto de investigación fue determinar la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados en la reacción de degradación de fenol. Para esto, se realizó un análisis del avance de la reacción, tomando muestras a diferentes intervalos de tiempo, las cuales fueron evaluadas por

cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR) y por carbón orgánico total (COT).

Con el análisis de carbón orgánico se puede conocer el grado de mineralización en las reacciones fotocatalíticas de fenol, aunque antes de llegar a convertirse a CO_2 se transforma en otras moléculas (intermediarios de reacción), las cuales fueron identificadas por cromatografía de líquidos.

En las siguientes gráficas se presentan los resultados de actividad catalítica de las reacciones llevadas a cabo. Dichas reacciones fueron realizadas con un volumen de reacción de 50 ml, 0.25 gramos de masa de catalizador, 50 ppm de fenol y un flujo de 90 ml/min. de agente oxidante (O_2).

En la Figura 3.5, se observa que con el catalizador comercial TiO_2 Degussa P25 se alcanzó un 100% de degradación de fenol al transcurrir 4 horas de reacción.

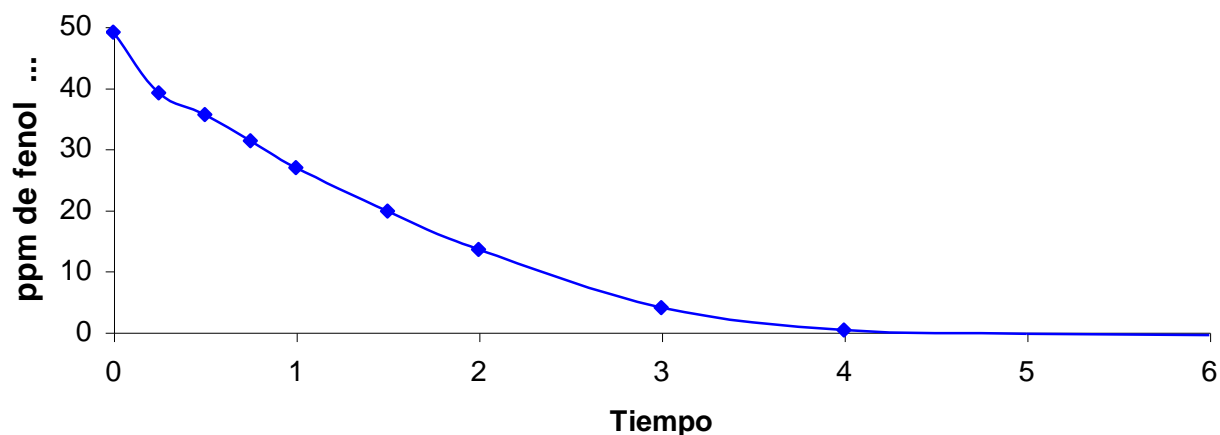


Figura 3.5. Degradación fotocatalítica de fenol con TiO_2 Degussa P25 como catalizador.

En la Figura 3.6 se observa que al utilizar el TiO_2 sintetizado por el método sol-gel a pH 3 hay una menor actividad catalítica en comparación con el catalizador comercial, ya que a las seis horas de reacción se alcanzó 85% de degradación de fenol.

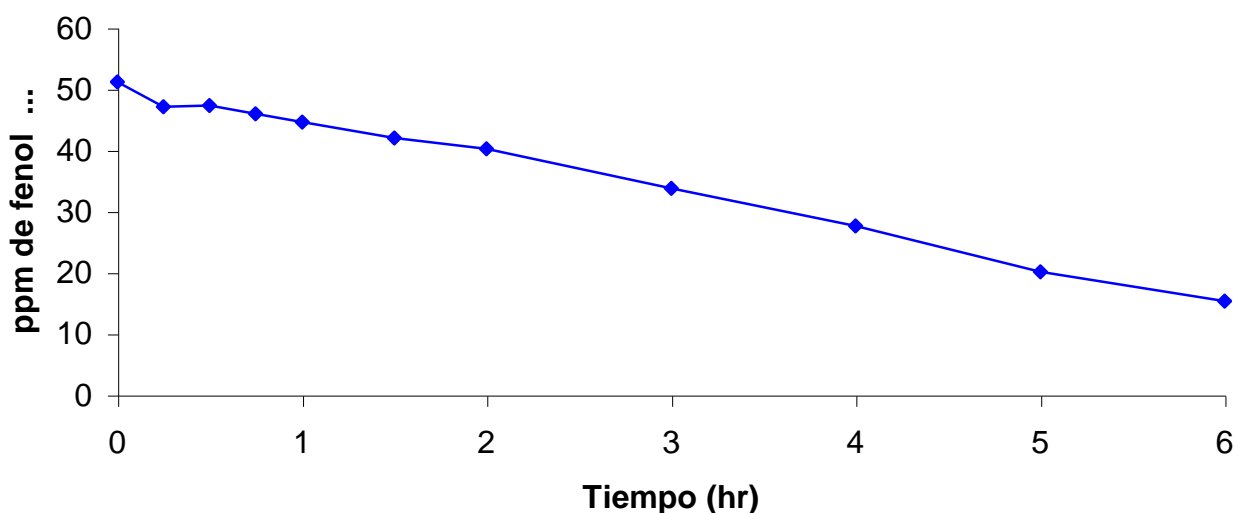


Figura 3.6. Degradación fotocatalítica de fenol utilizando como catalizador: TiO_2 sol-gel pH 3.

De acuerdo a la Figura 3.7 la actividad del catalizador TiO_2 sol-gel pH 7 es mucho menor que el sintetizado a pH 3 y que el comercial; se obtuvo un porcentaje de degradación del 65%, con lo cual se puede deducir que a un pH de síntesis ácido hay una mayor actividad catalítica, sin embargo, no se alcanza a degradar al mismo nivel que la titania Degussa P25.

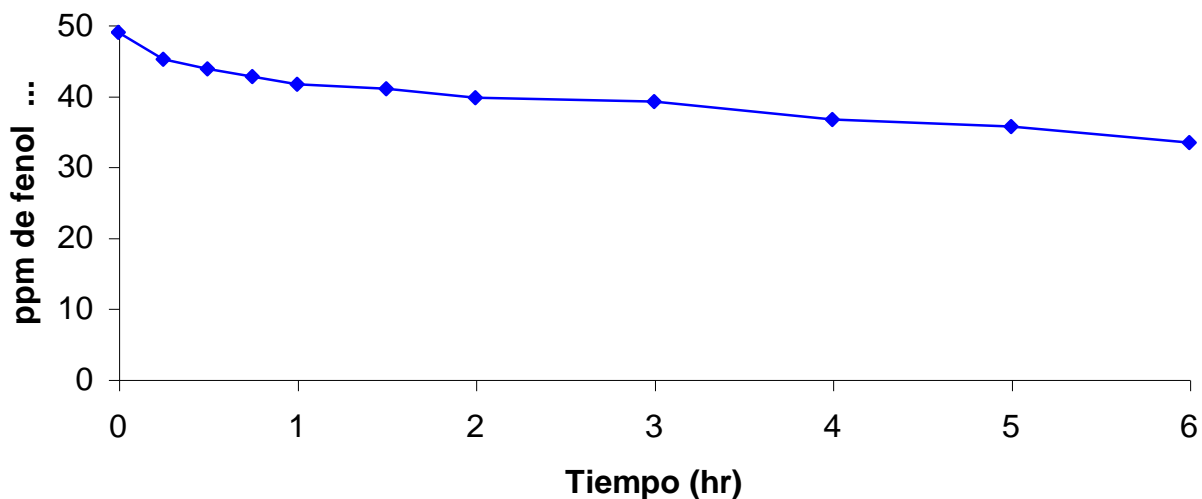


Figura 3.7. Degradación fotocatalítica de fenol con TiO_2 sol-gel pH 7 como catalizador.

En las figuras 3.8 y 3.9 se observan los resultados de degradación fotocatalítica de fenol, utilizando como catalizadores los materiales sulfatados; donde se observan los porcentajes obtenidos de degradación de fenol al emplear como catalizadores a los materiales sulfatados, los cuales fueron de 79.5% de degradación utilizando el $\text{TiO}_2 - \text{SO}_4^-$ sol-gel preparado a pH 3 y del 75% con el $\text{TiO}_2 - \text{SO}_4^-$ sol-gel a pH 7.

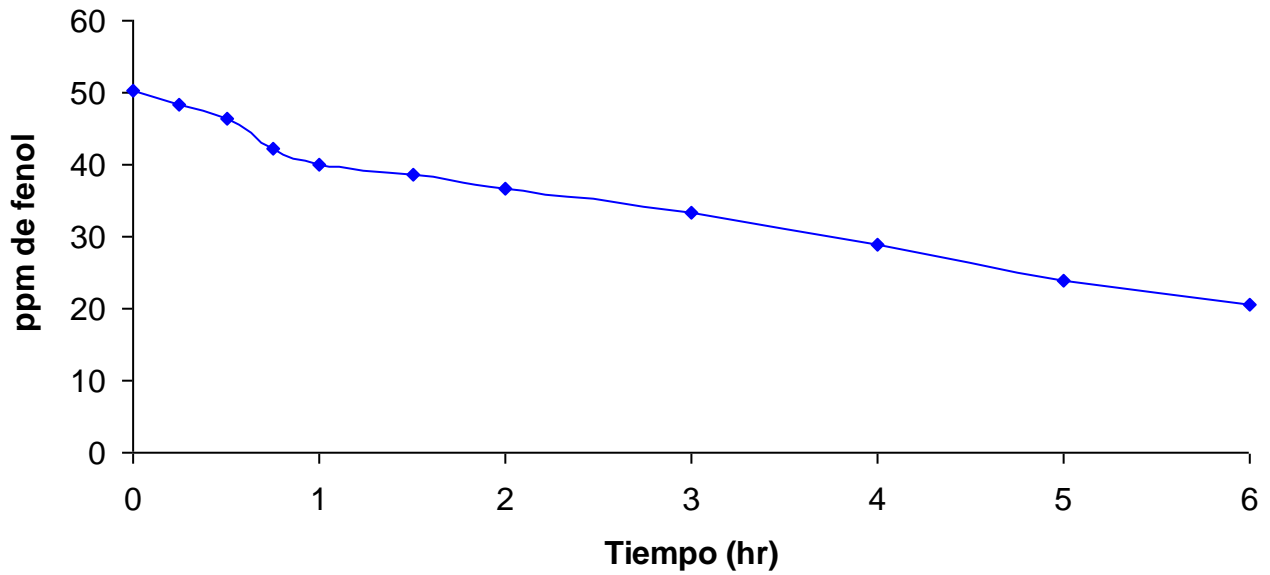


Figura 3.8. Degradación fotocatalítica de fenol usando $\text{TiO}_2 - \text{SO}_4^-$ sol-gel pH 3 como catalizador.

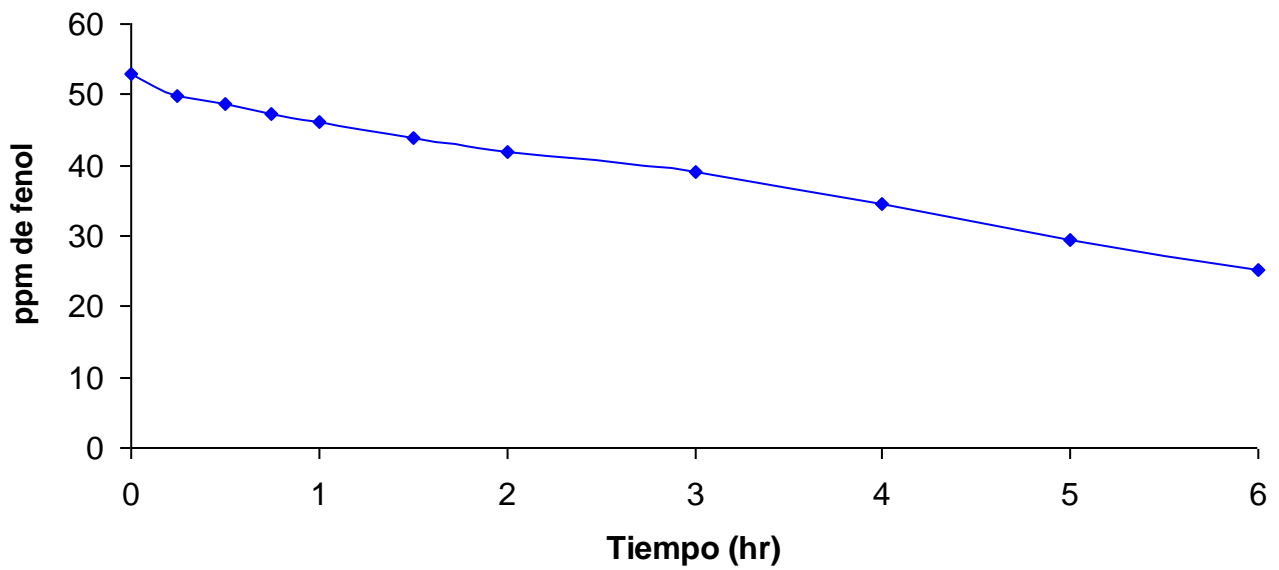


Figura 3.9. Degradación fotocatalítica de fenol usando como catalizador: $\text{TiO}_2 - \text{SO}_4^-$ sol-gel pH 7.

En la Figura 3.10, se presentan los resultados de actividad del catalizador TiO_2 sol-gel pH3 dopado con cobre al 0.5% en peso, con el cual no se tuvo una buena degradación de fenol, solamente alcanzó un 3 %; lo cual difiere con lo reportado por Xijun Hu y col. (2001) ⁽²⁷⁾; esto puede atribuirse al tamaño de partícula del material.

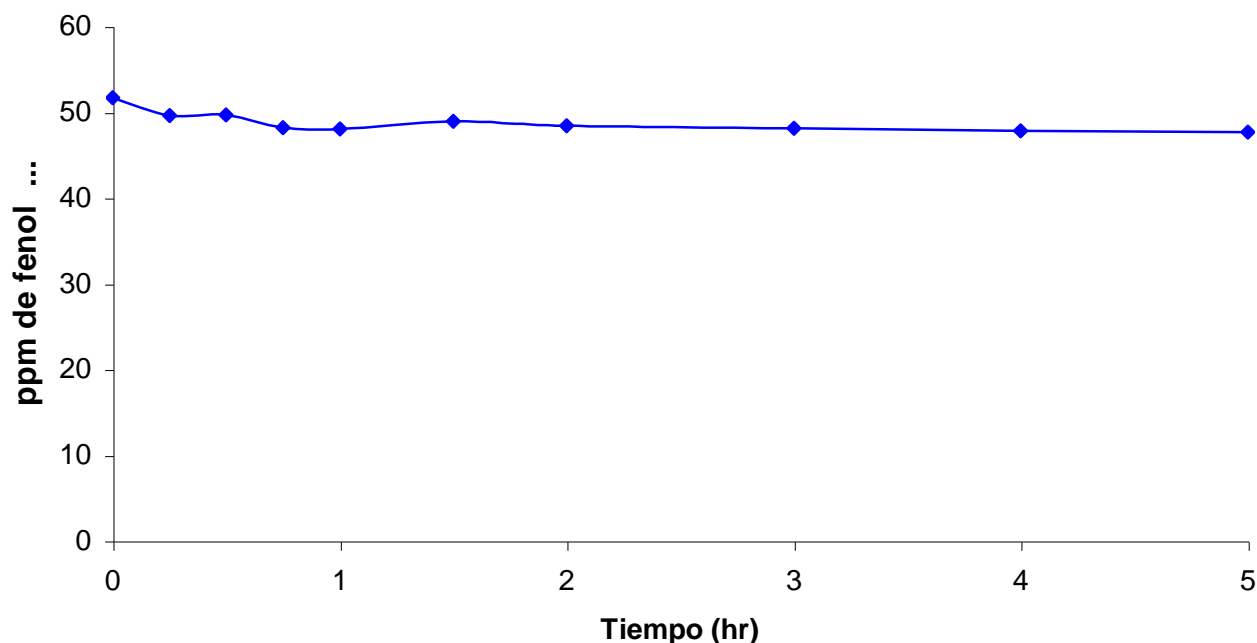


Figura 3.10. Degradación fotocatalítica de fenol con TiO_2 sol-gel pH3, dopada con cobre como catalizador.

En la Tabla 3.4 se presentan los resultados obtenidos de mineralización de fenol a CO_2 y agua, en análisis de carbón orgánico total (COT) en las reacciones de

degradación fotocatalítica utilizando el catalizador comercial Degussa P25 y los materiales sintetizados.

Tabla 3.4. Resultados de mineralización de fenol.

Catalizador.	pH de síntesis.	% mineralización.
TiO ₂ Degussa P25	~6	98
TiO ₂	3	75
TiO ₂	7	72
TiO ₂ -SO ₄ ⁼	3	95
TiO ₂ -SO ₄ ⁼	7	65
TiO ₂ -Cu	3	~2

En la Tabla 3.5, se presentan las características de los materiales utilizados como catalizadores en las reacciones de degradación fotocatalítica de fenol, así como los resultados obtenidos de degradación y mineralización de fenol a CO₂ y agua.

Tabla 3.5. Características de los catalizadores sintetizados y resultados de degradación y mineralización de fenol.

Catalizador.	pH de síntesis.	Masa de catalizador. (g)	pH de solución.	% degradación.	% mineralización.
TiO ₂ Degussa P25	~6	0.25	6	100	98
TiO ₂	3	0.25	6	85	75
TiO ₂	7	0.25	5	65	72
TiO ₂ -SO ₄ ²⁻	3	0.25	3	79.5	95
TiO ₂ -SO ₄ ²⁻	7	0.25	3	75	65
TiO ₂ -Cu	3	0.25	7	3	~2

3.7.2. Catalizadores más activos en las reacciones de fotodegradación de Fenol.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en las reacciones de degradación fotocatalítica de fenol, por carbón orgánico total (COT) y cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR) de los catalizadores sintetizados que resultaron con mayor actividad fotocatalítica.

Se llevaron a cabo reacciones de degradación fotocatalítica de fenol, se utilizaron únicamente los materiales que resultaron con mayor actividad fotocatalítica (TiO_2 sol-gel pH 3 y $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^-$ sol-gel pH 3) en las reacciones mencionadas anteriormente. Se tuvieron las mismas condiciones de reacción, un volumen de reacción de 250 ml, 50 ppm de solución de fenol y un flujo de 90 ml/min de O_2 como agente oxidante. Las variaciones que se realizaron fueron las siguientes: se incrementó la masa del catalizador a 0.50 g, se controló el pH de la solución a valores de 3 y 5. Además se realizó una reacción utilizando O_2/O_3 como agente oxidante. Todo esto con la finalidad de observar el efecto sobre la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados.

En la Tabla 3.6 se presentan los resultados obtenidos de mineralización de fenol a CO_2 y agua, en análisis de carbón orgánico total (COT) en las reacciones de degradación fotocatalítica utilizando los catalizadores TiO_2 sol-gel pH 3 y $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^-$ sol-gel pH 3. Donde se puede observar que en las reacciones donde se controló el pH de la solución se obtuvo un 90% de mineralización de fenol a CO_2 y agua, superando con un 20% a las reacciones donde se aumentó la masa del catalizador, con lo cual podemos decir que factores como el pH de la solución y cantidad de catalizador, afectan considerablemente la eficiencia del proceso, lo que reportan G. Jaramillo y col. ⁽²⁴⁾

Tabla 3.6. Resultados de mineralización de fenol utilizando TiO_2 sol-gel pH 3 y $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^-$ sol-gel pH 3, como catalizadores.

Catalizador.	pH de síntesis.	Masa de catalizador. (grs.)	pH de solución.	% mineralización.
TiO_2	3	0.5	5	79
$\text{TiO}_2\text{-SO}_4^-$	3	0.5	3	70
TiO_2	3	0.25	3	90
$\text{TiO}_2\text{-SO}_4^-$	3	0.25	5	90

En la Figura 3.11, se observa que al aumentar la masa del catalizador de TiO_2 sol-gel pH 3 de 0.25 a 0.50 g., se obtuvo un aumento considerable en la degradación de fenol, ya que presentó un 90%. La cantidad del catalizador es un factor importante en la actividad catalítica de los materiales G. Jaramillo y col. (2004).

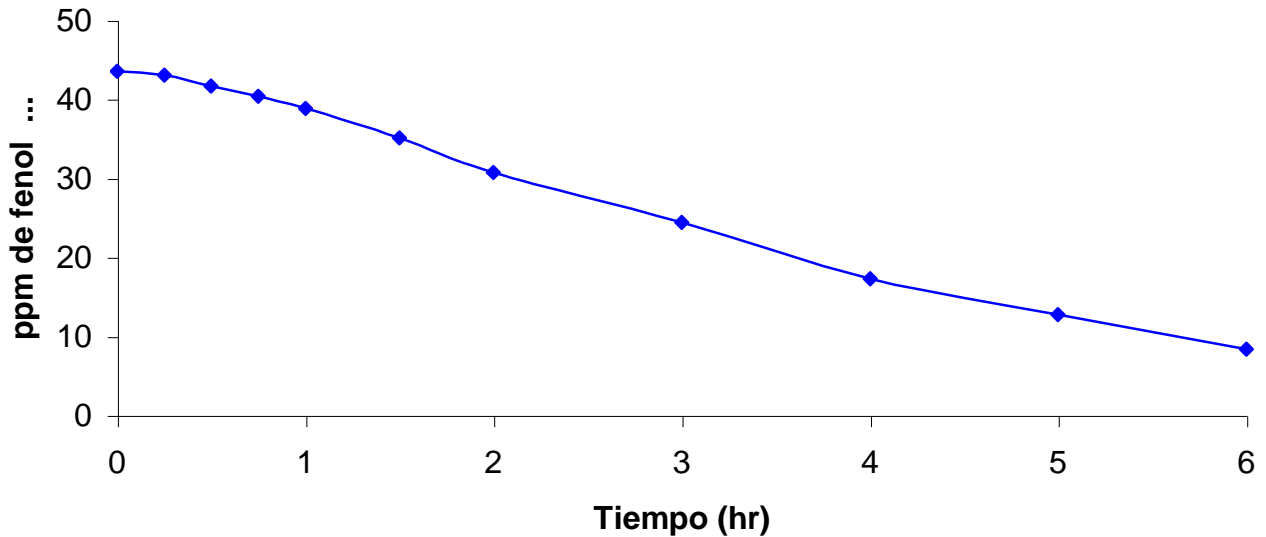


Figura 3.11. Degradación fotocatalítica de fenol utilizando 0.50 g de TiO_2 sol-gel pH3 como catalizador.

En cuanto a la actividad fotocatalítica del material sulfatado y de acuerdo a la Figura 3.12, se observa que se tuvo alrededor de un 72% de degradación. Volvió a tener una menor actividad en comparación con el TiO_2 sol-gel pH3. Estos resultados no superaron en cuanto a actividad se refiere a lo reportado por Avalos Castillo ⁽³¹⁾ en donde el catalizador sulfatado logró un 82% de degradación de fenol.

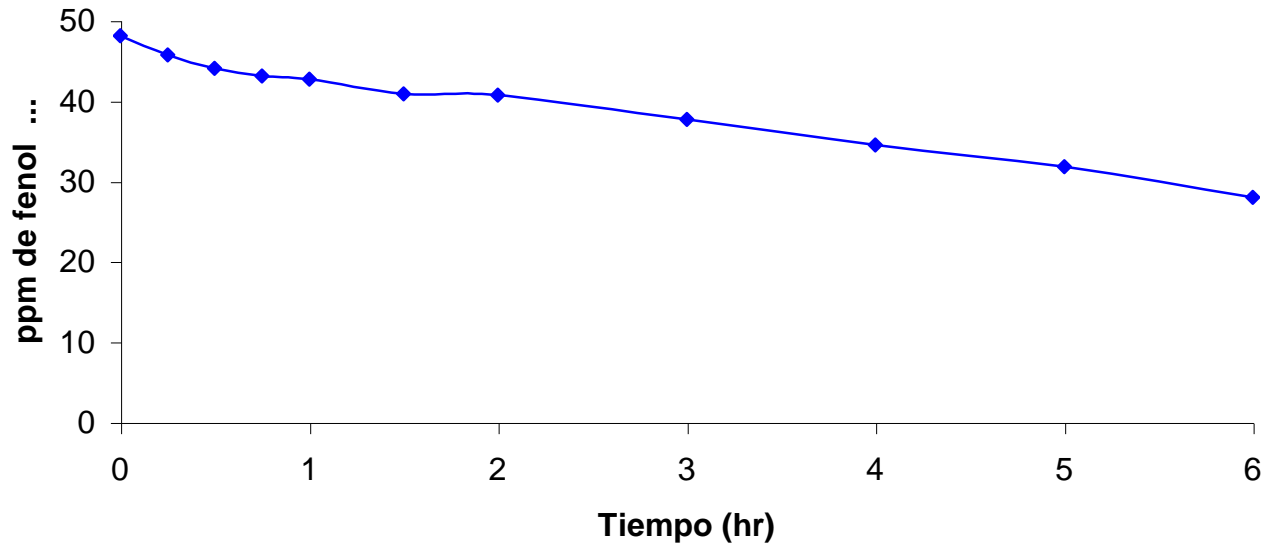


Figura 3.12. Degradación fotocatalítica de fenol con 0.50 g de $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^-$ sol-gel pH3 como catalizador.

En la Figura 3.13 se observa que la degradación del fenol con la titania sol-gel sintetizada a pH3 y a la cual se le ajusto el pH de solución a 3 se incremento casi al 100% la degradación a las seis horas de reacción. Al igual que la titania sulfatada a pH 3 ajustando el pH de solución a 5, también se observó un incremento en la degradación muy importante ya que se alcanzó el 94% al mismo tiempo de reacción.

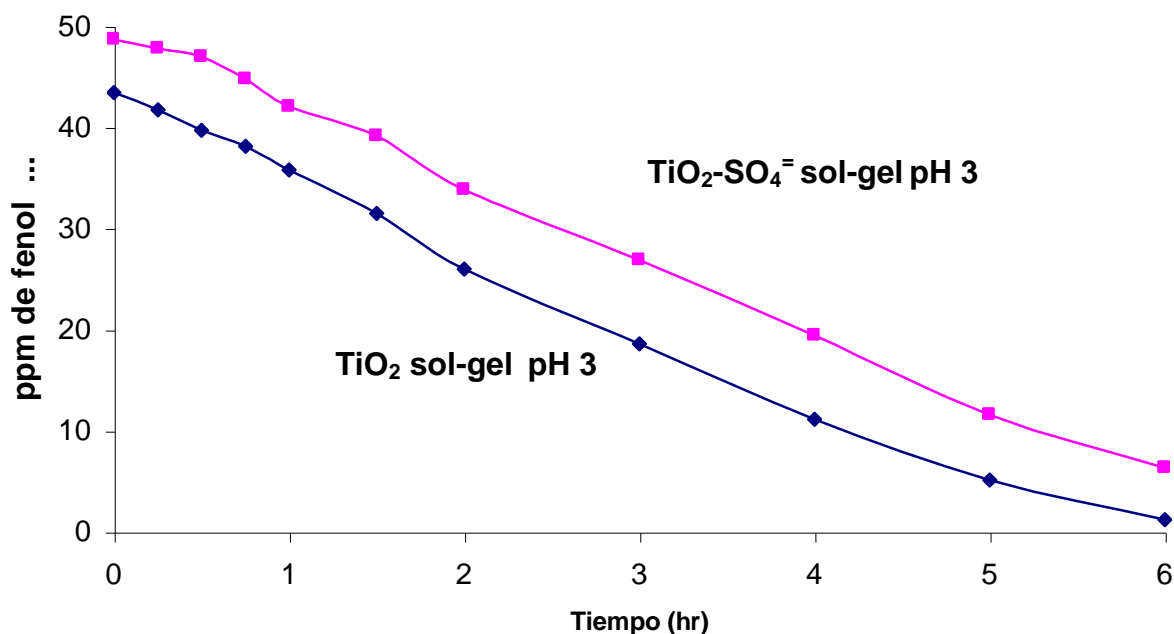


Figura 3.13. Degradación fotocatalítica de fenol, ajustando pH de solución.

Asimismo se realizó una reacción utilizando O₂/O₃ como agente oxidante usando los mismos catalizadores en donde la actividad fotocatalítica mejoró; el TiO₂ sol-gel pH 3 obtuvo 97% de degradación y el TiO₂-SO₄⁼ sol-gel pH 3 un 87%, esto debido a que el ozono produce una cantidad mayor de radicales OH[•] y junto con el O₂ resultó un agente oxidante con alto poder; lo cual se observa en la Figura 3.14.

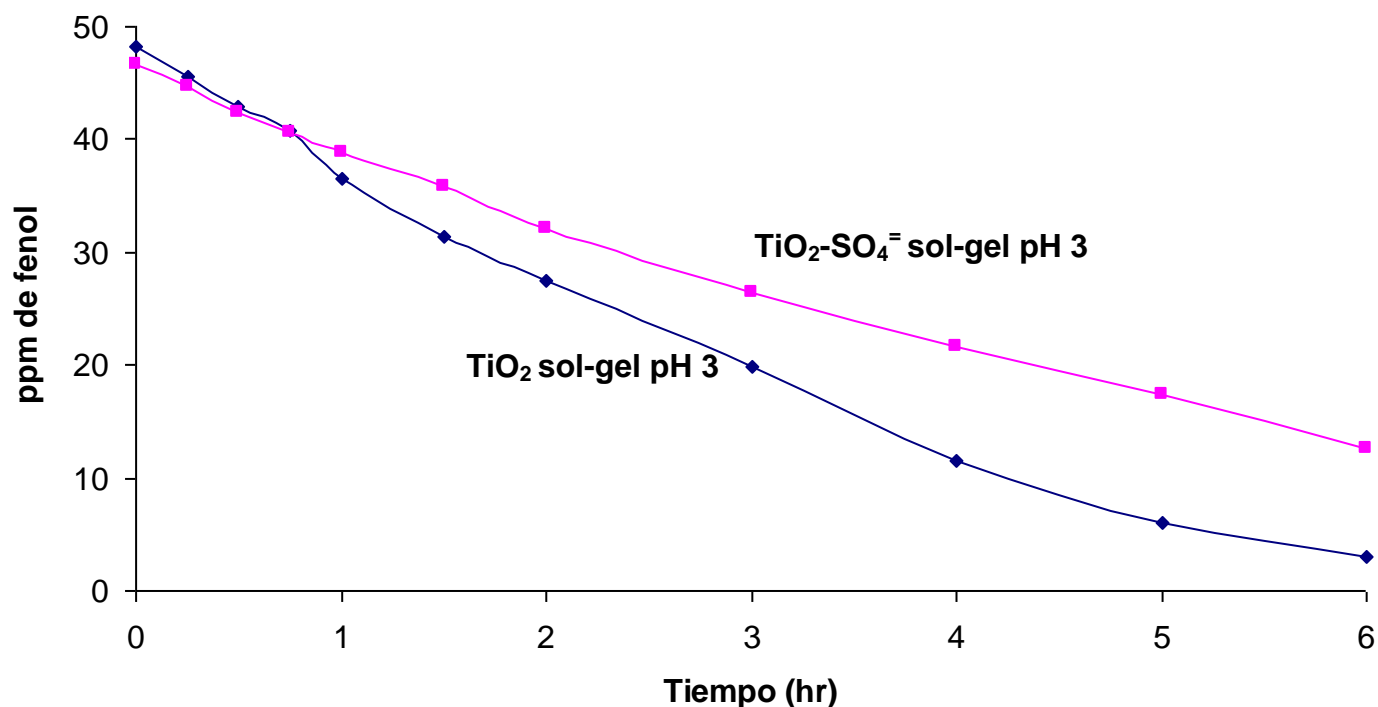


Figura 3.14. Degradación fotocatalítica de fenol con catalizadores TiO₂ sol-gel pH3 y TiO₂-SO₄⁻ sol-gel pH3 utilizando O₂/O₃ como agente oxidante.

De acuerdo a los resultados mencionados anteriormente se puede deducir que el medio ácido es el adecuado para las reacciones de degradación ya que tanto a pH de síntesis y pH de solución ácido se obtuvieron los mejores resultados en cuanto a actividad se refiere. Al utilizar O₂/O₃ como agente oxidante se observa una buena degradación de fenol, se utilizó O₂ en mayor proporción que el O₃, debido a que se trata de optimizar el proceso y el O₃ a pesar de ser altamente oxidante es mucho más caro que el O₂.

3.7.3. Intermediarios de reacción en la degradación fotocatalítica de fenol.

En las siguientes gráficas se observan los productos intermedios de la reacción de degradación de fenol empleando los diferentes catalizadores sintetizados y el catalizador comercial Degussa P25, con el fin de poder hacer una comparación en cuanto la generación y consumo de los intermediarios de reacción.

En la Figura 3.15 se observa que los principales productos de reacción obtenidos al utilizar el catalizador comercial Degussa P25 fueron benzenotriol, hidroquinona, catecol y benzoquinona, se obtienen 7 ppm de hidroquinona hacia los 90 minutos de reacción, sin embargo esta se degrada después de las 5 horas de reacción, el mismo comportamiento es observado con los otros intermediarios de reacción.

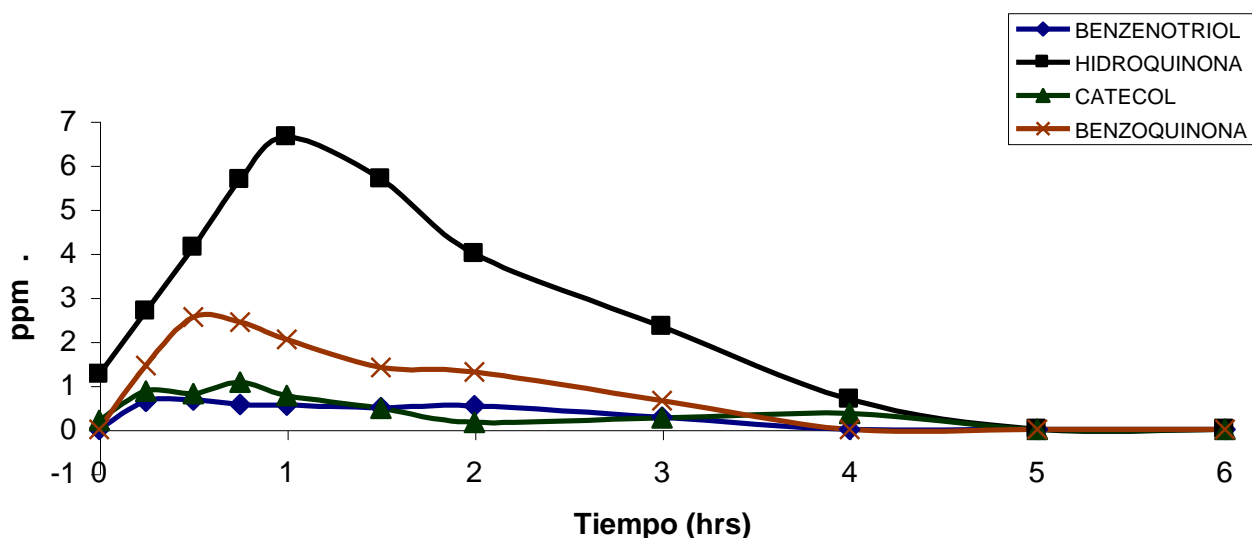


Figura 3.15. Intermediarios de fotodegradación de fenol utilizando como catalizador TiO_2 Degussa P25.

En el caso de la degradación con la titania preparada por sol gel a pH 3, en la Figura 3.16, se obtienen los mismos intermediarios de reacción; hidroquinona, benzenotriol, benzoquinona y catecol, sin embargo la hidroquinona alcanza las 7 ppm hacia las 6 horas de reacción y no se degrada, permaneciendo constante su concentración hasta el final de la prueba de actividad; un comportamiento similar siguen los demás intermediarios de reacción.

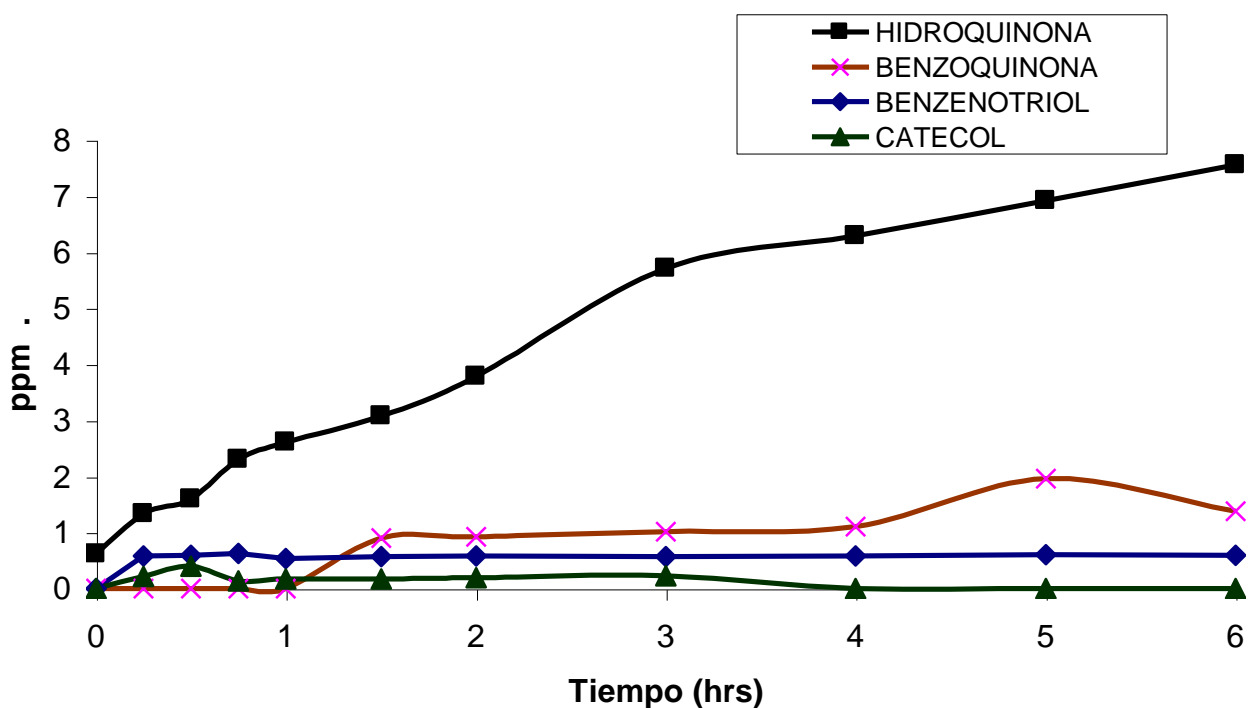


Figura 3.16. Intermediarios de fotodegradación de fenol utilizando como catalizador TiO_2 sol-gel pH3.

En la Figura 3.17 se observan los intermediarios de reacción obtenidos al utilizar como catalizador el TiO_2 sol-gel pH7, se obtiene la misma distribución de productos predominando la hidroquinona, de la cual se obtienen 4 ppm a las seis horas de reacción, disminuyendo 3 ppm en comparación al emplear la titania preparada por sol gel a pH3 como catalizador.

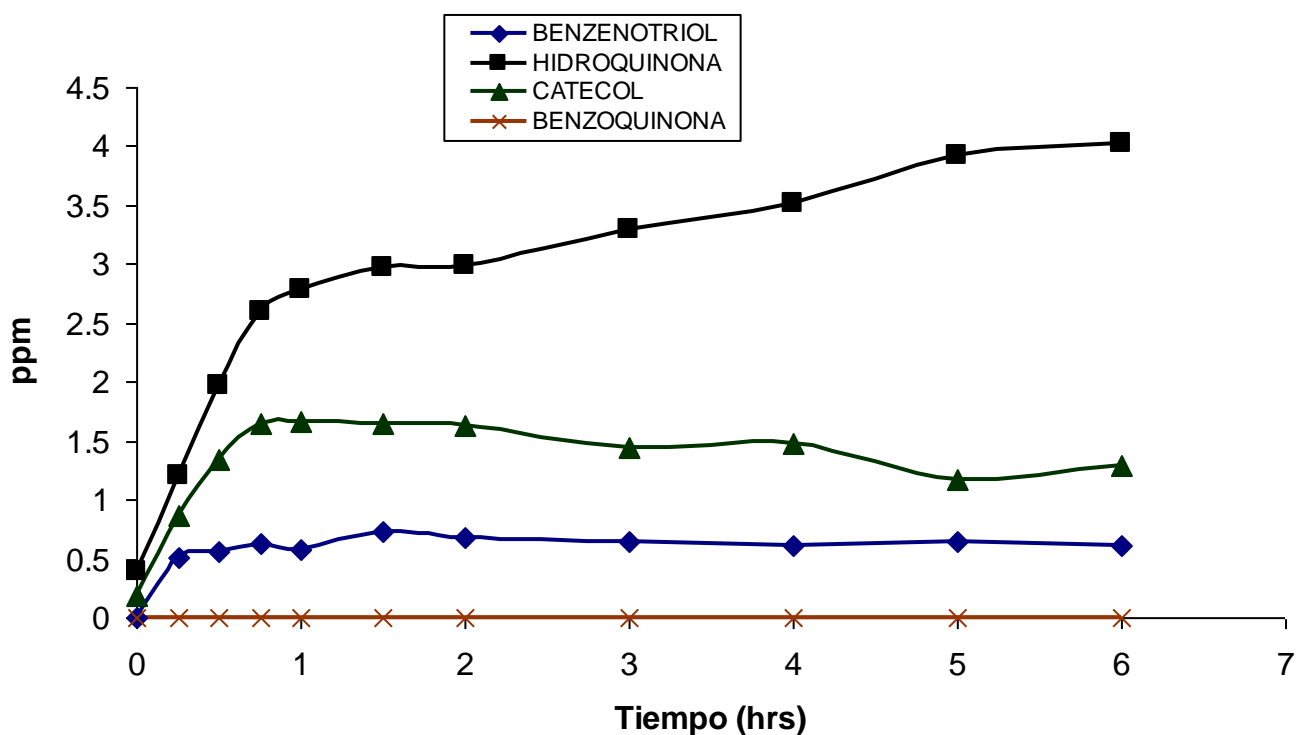


Figura 3.17. Intermediarios de fotodegradación de fenol utilizando como catalizador TiO_2 sol-gel pH7.

A continuación, se presentan los productos intermedios generados al utilizar los materiales sulfatados.

Como se puede observar en las Figuras 3.18 y 3.19 al usar los catalizadores sulfatados se presentan los mismos productos como intermediarios de reacción, solo que en el sulfatado pH3 se esta obtiene una generación alta de la hidroquinona ya que se alcanzan las 8 ppm, y en el sulfatado pH7 no se produce la benzoquinona.

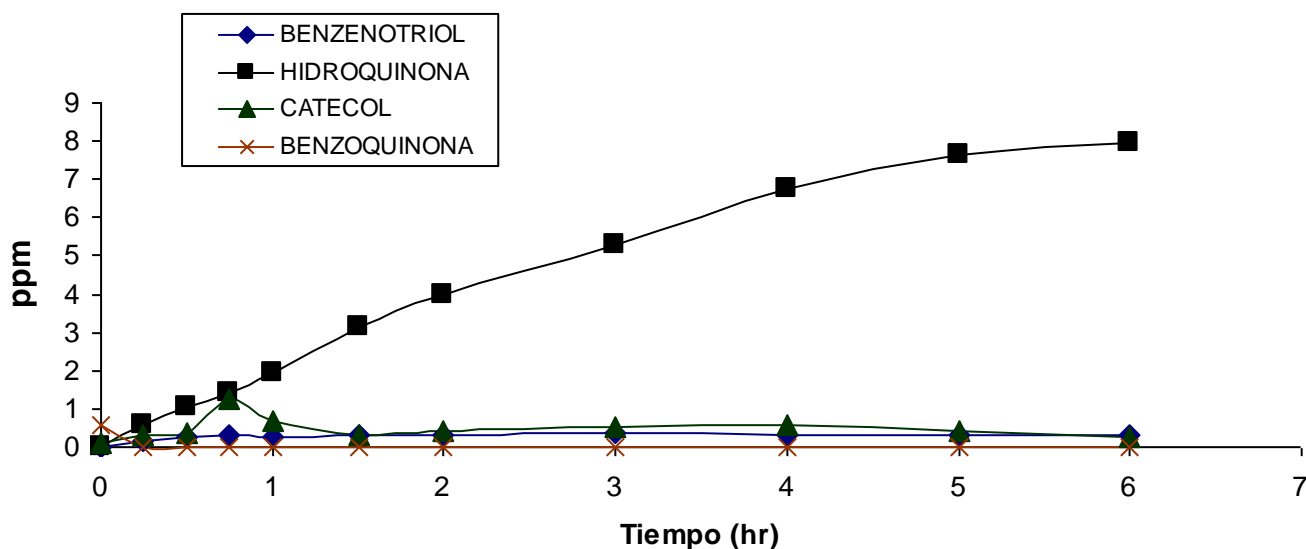


Figura 3.18. Intermediarios de fotodegradación de fenol utilizando como catalizador $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^-$ sol-gel pH3.

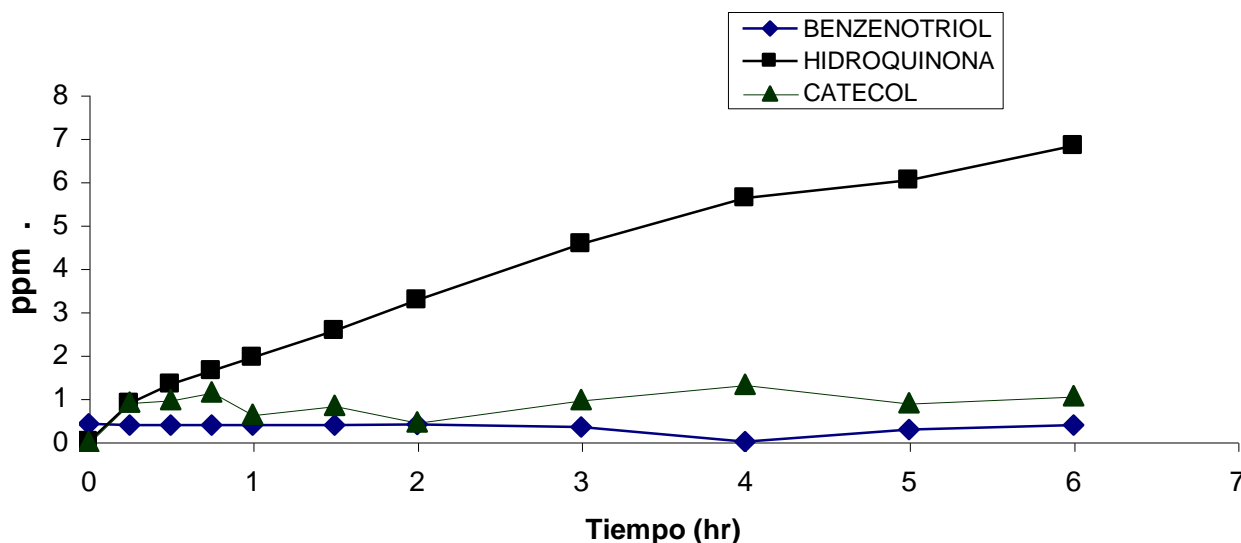


Figura 3.19. Intermediarios de fotodegradación de fenol utilizando como catalizador $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^-$ sol-gel pH7.

Al utilizar el catalizador dopado con cobre, como se observa en la Figura 3.20, los productos intermediarios de reacción producidos fueron exactamente los mismos que en los anteriores, solo que la producción de hidroquinona fue sumamente alta ya que alcanzó las 8.5 ppm a la cuarta hora de reacción, aunque se degradó completamente hacia las seis horas de dicha reacción, la benzoquinona tuvo una producción de 2 ppm a la hora y media, cuarta y a la sexta hora de reacción no observándose su desaparición.

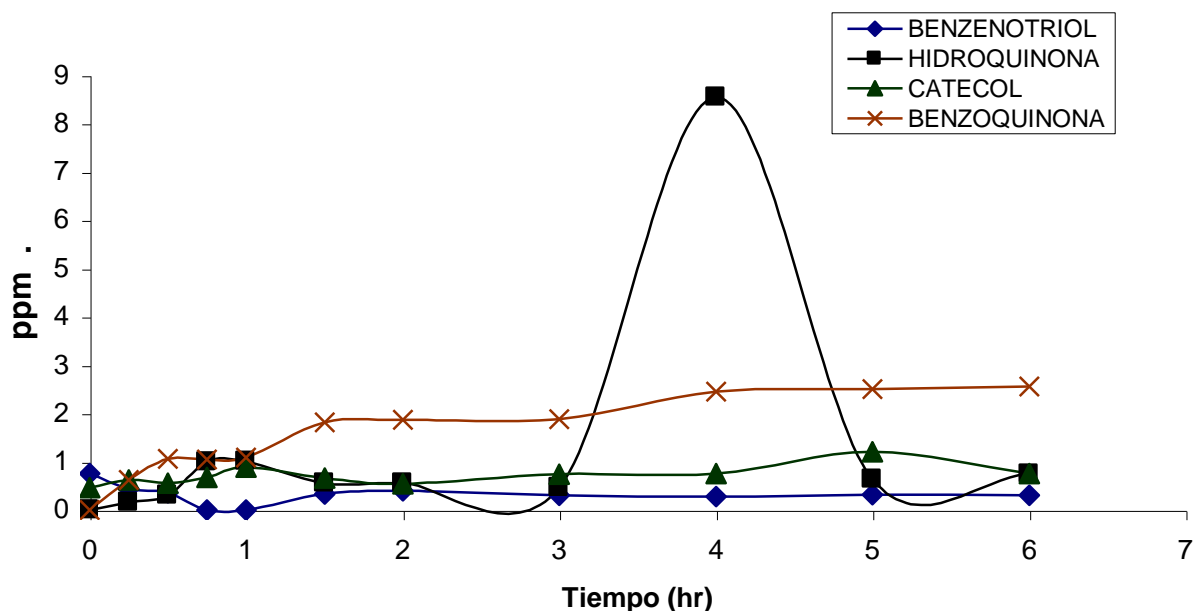


Figura 3.20. Intermediarios de fotodegradación de fenol utilizando como catalizador TiO_2 sol-gel pH3 dopada con cobre.

En la reacción de degradación fotocatalítica de fenol, se observaron cuatro diferentes compuestos producidos, los cuales fueron la hidroquinona, catecol, benzoquinona y en pequeñas proporciones el benzenotriol. Estos intermediarios se generan y se consumen en el transcurso de la reacción, indicando que se tiene suficiente cantidad de luz y de radicales OH^\bullet debido al agente oxidante.

3.7.4. Mecanismo de reacción en la degradación fotocatalítica de fenol.

En la Figura 3.21 se presenta el mecanismo de reacción propuesto para la degradación de fenol utilizando el TiO_2 sintetizado por el método sol-gel, de acuerdo a los resultados obtenidos y de los compuestos intermedios producidos en la reacción se puede deducir que el fenol puede seguir las siguientes rutas de degradación hasta llegar a la mineralización completa a CO_2 y agua.

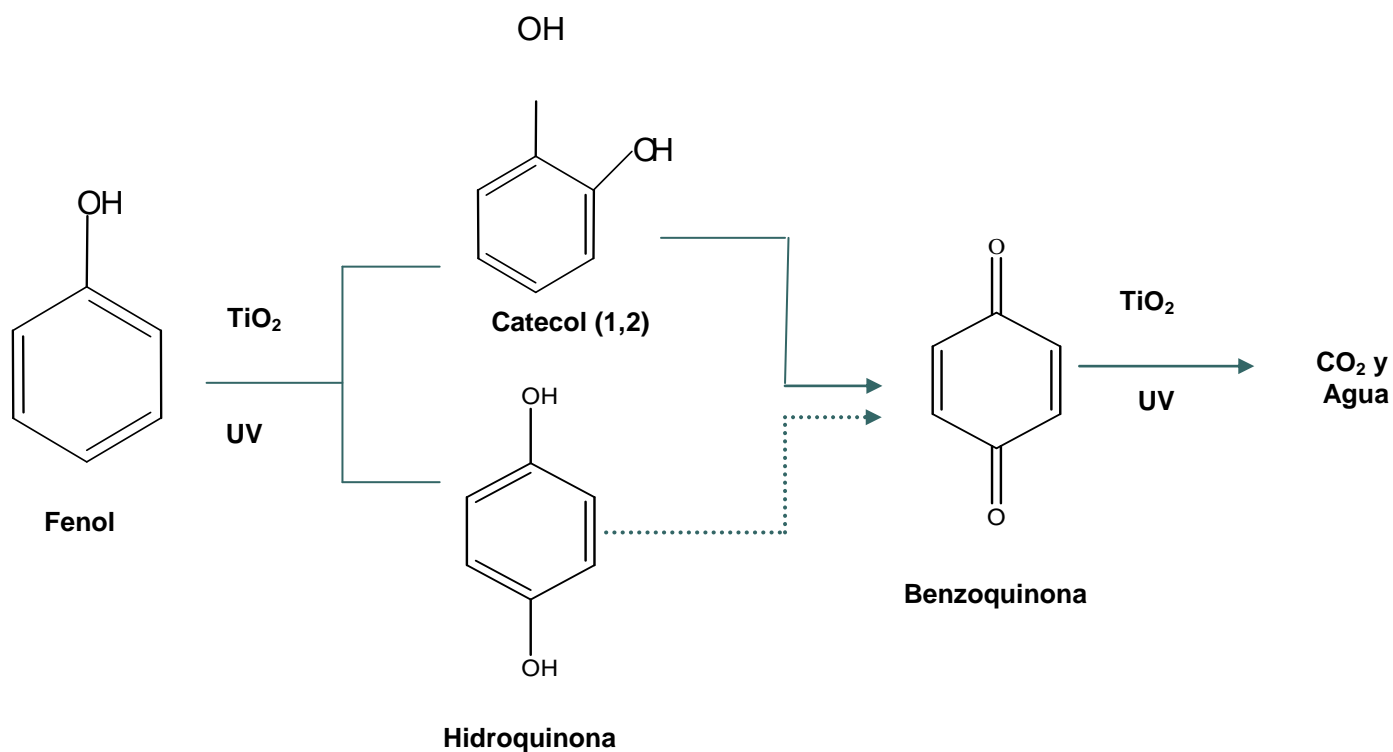


Figura 3.21. Mecanismo de reacción propuesto para la degradación de fenol.

Como se observa en la Figura 3.21, el mecanismo de reacción propuesto para la degradación fotocatalítica de fenol, de acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, es muy similar al propuesto por A. Alejandre y col. ⁽²⁵⁾, el

cual muestra que la reacción procede por un mecanismo de radicales libres, que se forman en la superficie del catalizador cuando la radiación incide sobre él. El ataque del radical $\text{OH}\cdot$ sobre la molécula de fenol puede provocar el cambio de un hidrógeno por un radical hidroxilo que puede situarse en las posiciones orto y para debido a que el grupo OH del fenol es un activador fuerte para esas posiciones.

La eliminación del hidrógeno del grupo OH del fenol, ocasionada por el ataque del radical $\text{OH}\cdot$ conduce a la formación de benzoquinona. Esta última también se puede formar a partir del catecol y la hidroquinona.

3.7.5. Degradación fotocatalítica de 4-clorofenol.

Se llevaron a cabo reacciones de degradación fotocatalítica de 4-clorofenol, en las cuales se utilizaron las mismas condiciones de operación que las del fenol; es decir, un volumen de 250 ml de reacción, 0.25 gramos de masa de catalizador, 50 ppm de 4-clorofenol y un flujo de 90 ml/min de agente oxidante (O_2).

Solo que únicamente se utilizaron los catalizadores que resultaron con mayor actividad catalítica en las reacciones de degradación de fenol así como el catalizador comercial Degussa P25 con el fin de poder hacer una comparación en cuanto a actividad. En las graficas que se presentan a continuación se pueden observar sus resultados.

En la Figura 3.22 se observa la degradación fotocatalítica de 4-clorofenol al utilizar el catalizador comercial Degussa P25, en donde se aprecia una buena actividad de este material alcanzando el 100 % de degradación de esta molécula a partir de la tercera hora de reacción.

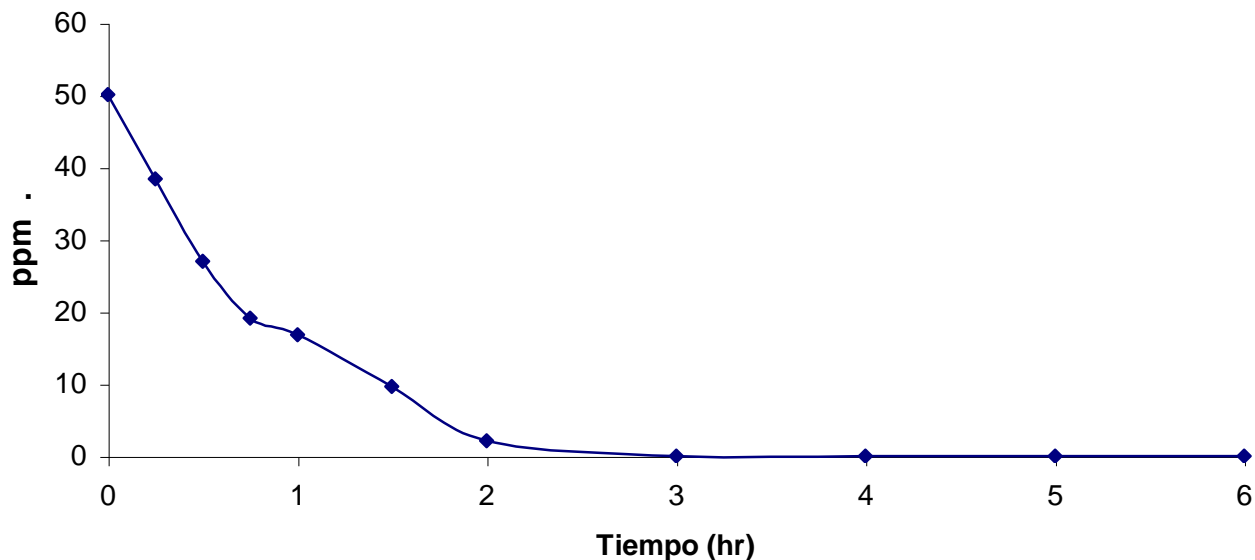


Figura 3.22. Degradación fotocatalítica de 4-clorofenol utilizando como catalizador TiO_2 Degussa P25.

De acuerdo a la Figura 3.23, se observa que la degradación fotocatalítica de 4-clorofenol al utilizar el catalizador TiO_2 sintetizado a pH 3 no se obtuvo una buena actividad catalítica, solo alcanzó alrededor del 70% de degradación a las seis horas de reacción superándolo por 30% el catalizador comercial, esto puede ser debido al tamaño de partícula del catalizador preparado en este trabajo.

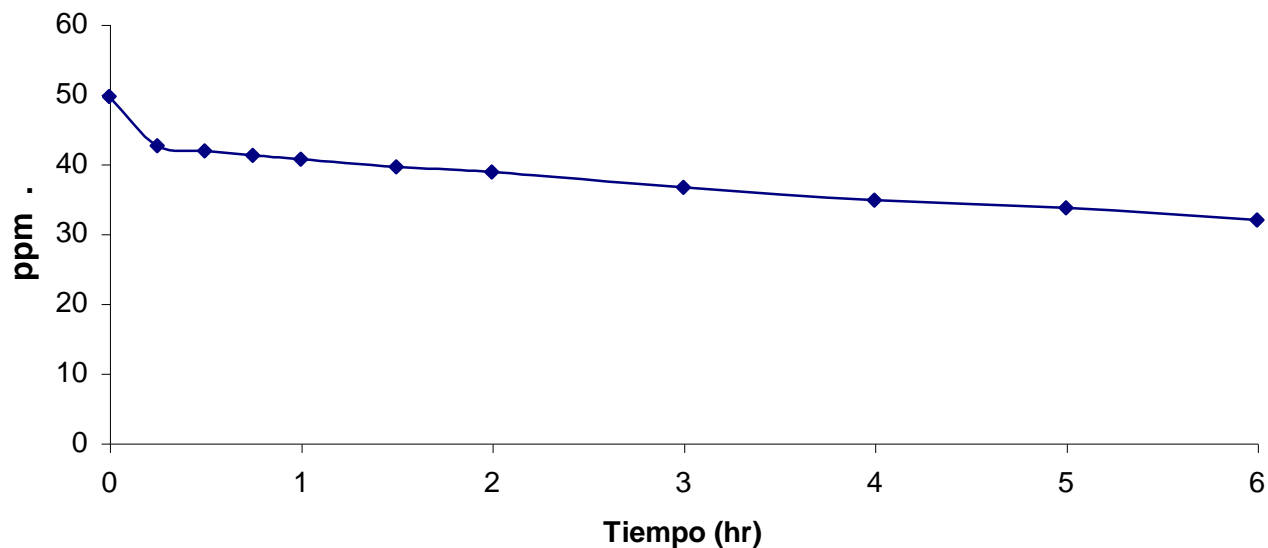


Figura 3.23. Degradación fotocatalítica de 4-clorofenol utilizando como catalizador TiO_2 sol-gel pH3.

En la Figura 3.24 se puede apreciar la degradación fotocatalítica de 4-clorofenol al utilizar el catalizador $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^-$ sol-gel pH 3 obtuvo una buena actividad catalítica alcanzando un 80% de degradación al llegar a las seis horas de reacción, cabe mencionar que este mismo catalizador en la reacción de fenol solo alcanzó alrededor del 70% de degradación al mismo tiempo de reacción.

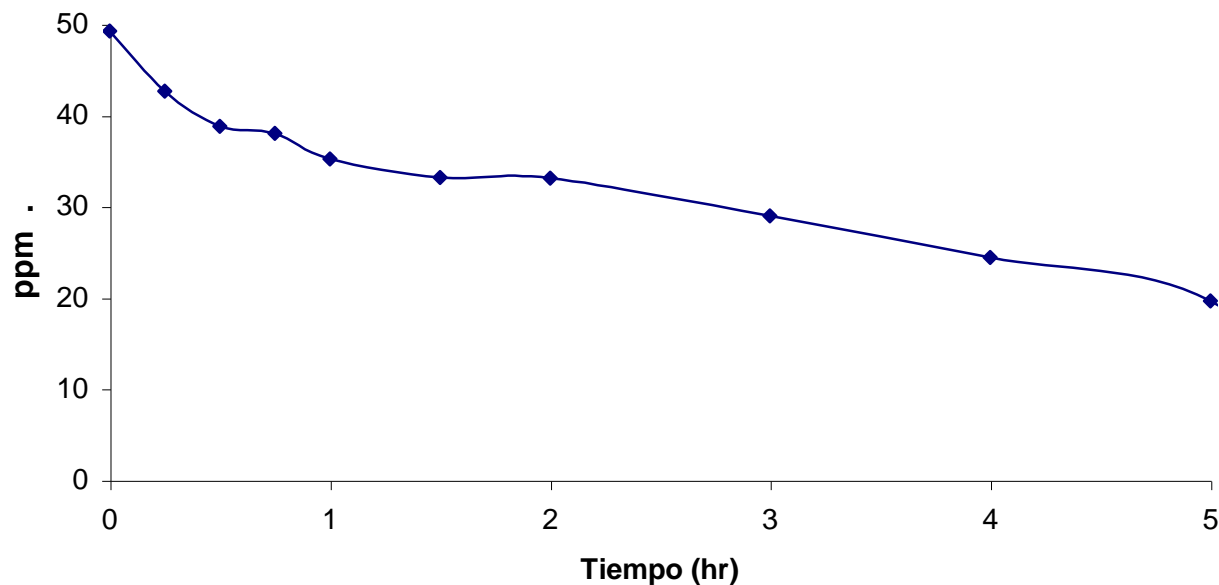


Figura 3.24. Degradación fotocatalítica de 4-clorofenol utilizando como catalizador $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^-$ sol-gel pH3.

En la Figura 3.25 se observa la actividad fotocatalítica del catalizador TiO_2 sol-gel dopado con cobre en reacción de degradación de 4-clorofenol, con el cual no se tuvo buenos resultados solo degradado el 10% de la molécula, al igual que en las reacciones de fenol su actividad, que se esperaba fuera buena, en lugar de aumentar disminuyó.

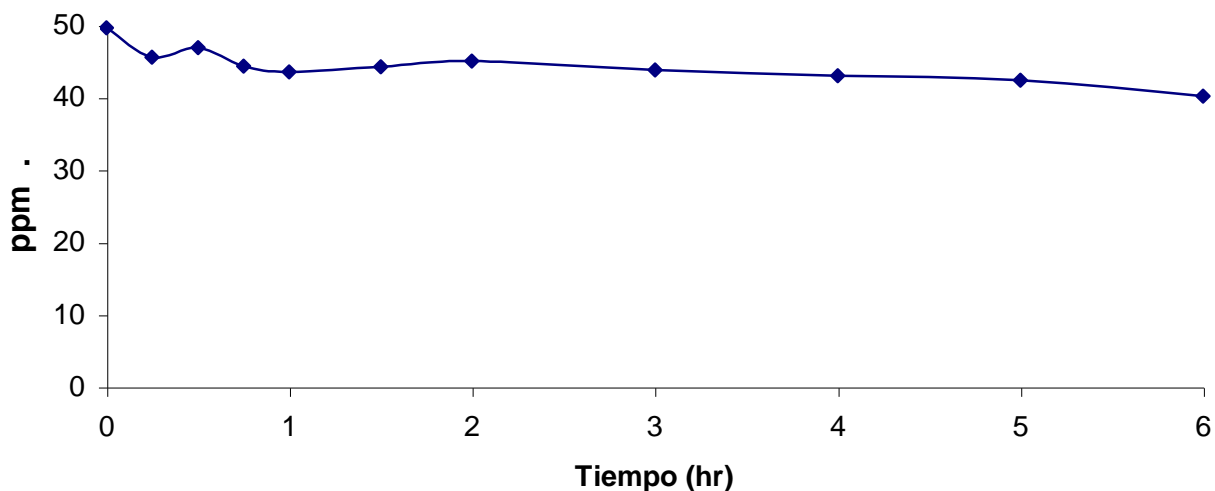


Figura 3.25. Degradación fotocatalítica de 4-clorofenol utilizando como catalizador TiO_2 sol-gel pH 3 dopado con cobre.

3.7.6. Intermediarios de reacción en la degradación fotocatalítica de 4-clorofenol.

A continuación, se presentan los productos intermediarios de la reacción de degradación de 4-clorofenol empleando los diferentes catalizadores sintetizados y el catalizador comercial Degussa P25.

En la Figura 3.26 se presentan los intermediarios de reacción producidos al utilizar el catalizador comercial Degussa P25, se observa que se producen los mismos productos que en las reacciones de fenol: hidroquinona, benzoquinona, catecol y benzenotriol además del fenol, siendo la hidroquinona la que se produce en

mayor proporción respecto a los demás, alcanzando 1.5 ppm a la primera hora de reacción y pudiéndose observar la desaparición de todos estos productos a las seis horas de reacción.

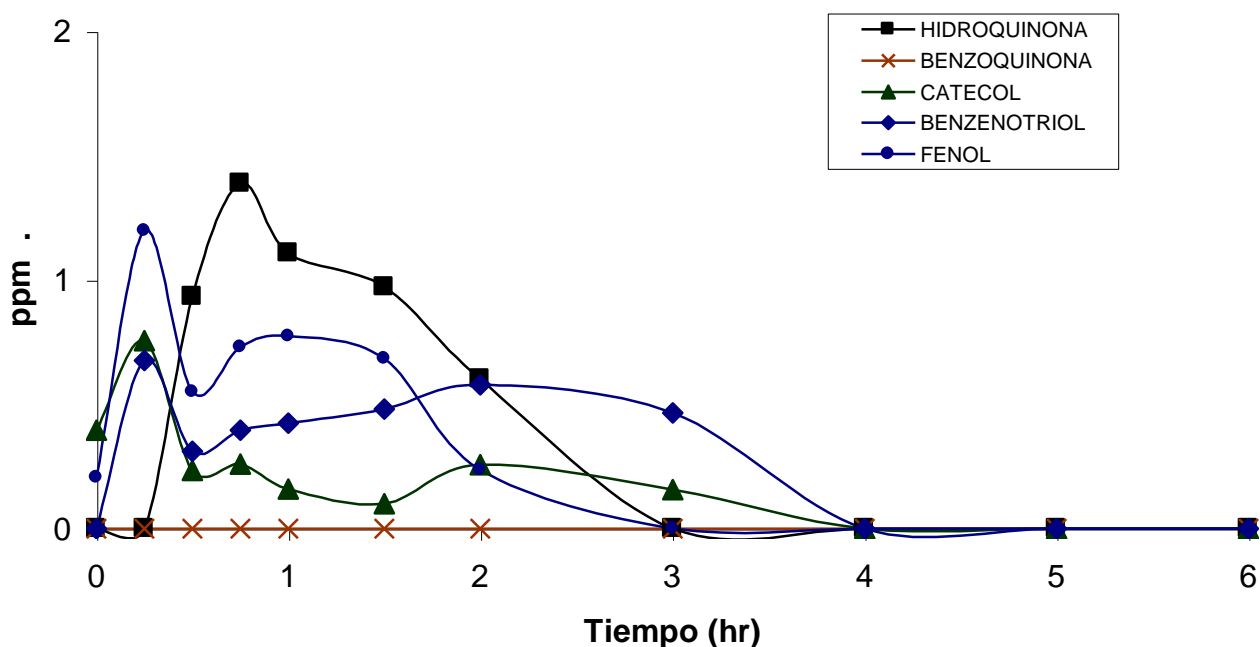


Figura 3.26. Intermediarios de fotodegradación de 4-clorofenol utilizando como catalizador TiO_2 Degussa P25.

En la Figura 3.27 se observa que se presentan los intermediarios de reacción producidos al utilizar el catalizador comercial Degussa P25, se ve que ahora los que se producen en mayor proporción son el fenol con 2.3 ppm, el benzenotriol y el catecol, con los que se obtienen 1.5 ppm a la primera hora de reacción y la

benzoquinona que alcanza 1 ppm a la segunda hora de reacción y los cuales no desaparecen a las seis horas de reacción.

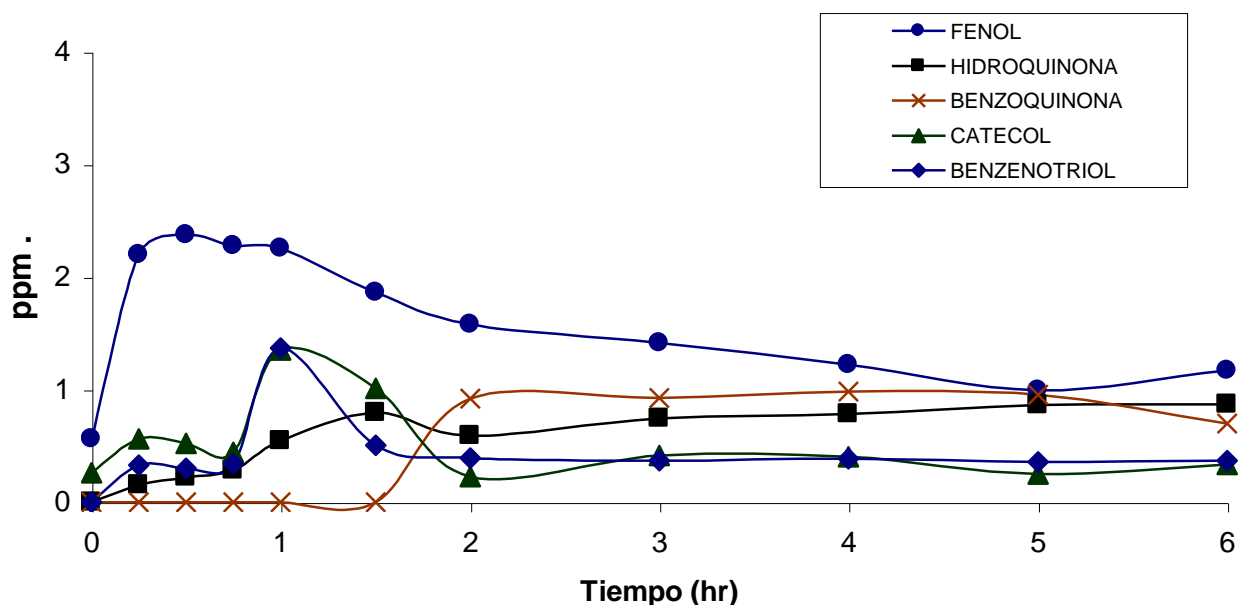


Figura 3.27. Intermediarios de fotodegradación de 4-clorofenol utilizando como catalizador TiO_2 sol-gel pH3.

Al utilizar el catalizador sulfatado a pH 3 en la reacción de degradación de 4-clorofenol, de los intermediarios producidos de nueva cuenta podemos observar en la Figura 3.28 que además del fenol, que es el que se produce en mayor cantidad a la primera hora de reacción, la hidroquinona igual que el catecol alcanza 1.5 ppm solo que a la sexta hora de reacción, la hidroquinona alcanza las 2ppm y el catecol casi desaparece al igual que los otros intermediarios producidos, sin embargo el fenol a la

sexta hora de reacción llega hasta 3 ppm y no se observa la desaparición de ambos compuestos.

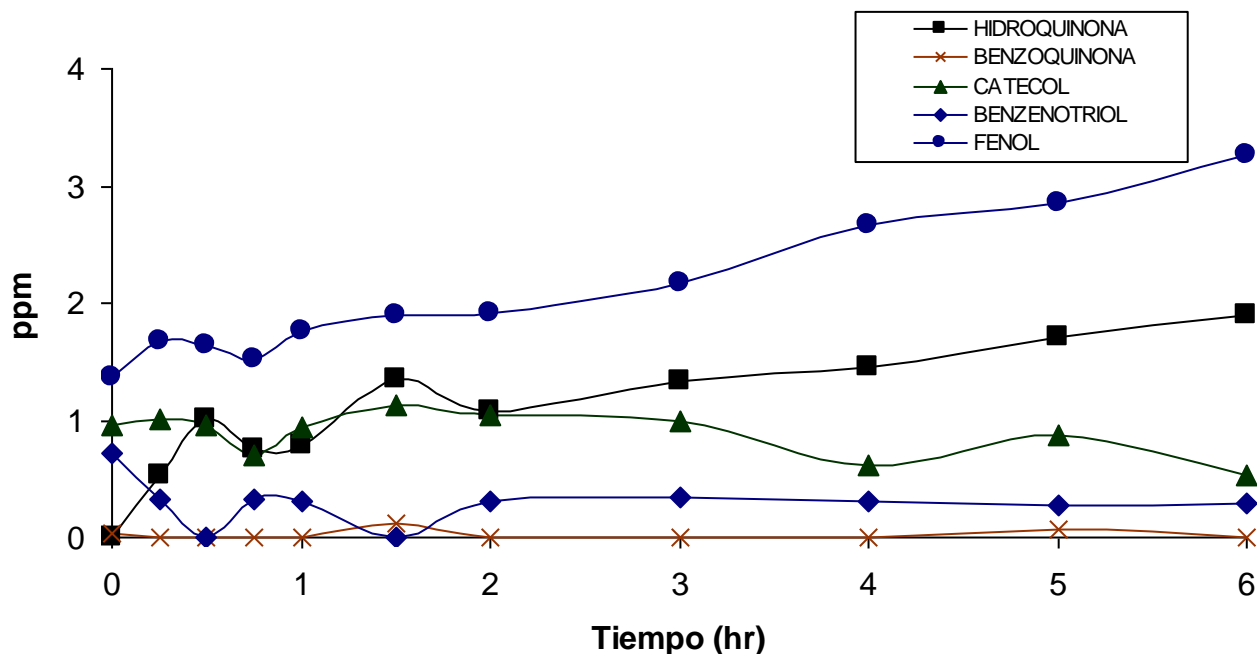


Figura 3.28. Intermediarios de fotodegradación de 4-clorofenol utilizando como catalizador $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^-$ sol-gel pH3.

En la Figura 3.29 se observan los intermediarios de reacción producidos al utilizar el catalizador sol-gel dopado con cobre, se ve que se producen los mismos productos que en las reacciones anteriores, siendo la benzoquinona y la hidroquinona las que alcanzan un máximo de 2 ppm a la segunda hora de reacción, disminuyendo su producción a las seis horas de llevada a cabo la reacción.

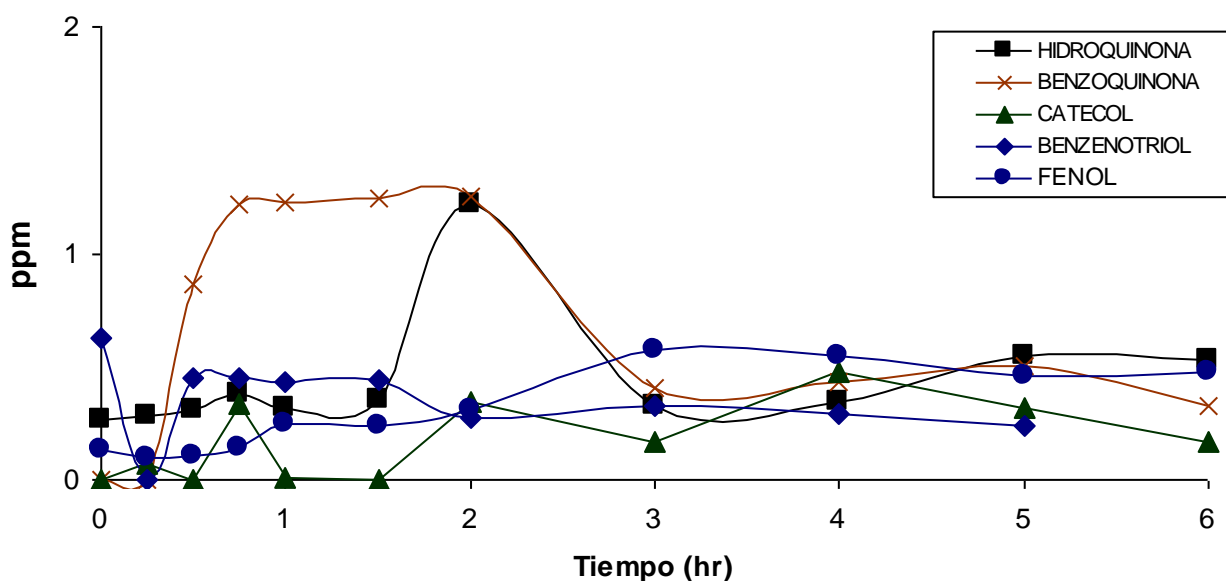


Figura 3.29. Intermediarios de fotodegradación de 4-clorofenol utilizando como catalizador TiO_2 sol-gel pH3 dopado con cobre.

Los intermediarios de reacción producidos en la reacción de degradación fotocatalítica de 4-clorofenol son: fenol, hidroquinona, catecol, benzoquinona y benzenotriol, siendo el fenol y la hidroquinona los que se obtienen en mayor proporción. Estos resultados sirvieron de base para proponer el mecanismo de reacción del 4-clorofenol, que se muestra a continuación.

3.7.7. Mecanismo de Reacción en la degradación fotocatalítica de 4-clorofenol.

En la Figura 3.30 se presenta el mecanismo de reacción propuesto para la degradación de 4-clorofenol utilizando el TiO_2 sintetizado por el método sol-gel, según los resultados obtenidos en cuanto a productos intermedios en dicha reacción; los cuales fueron muy similares a los de la reacción de degradación de fenol, se puede decir que el 4-clorofenol también se degrada por dos vías, una por catecol y otra por hidroquinona hasta llegar a la mineralización completa, es decir a CO_2 y agua.

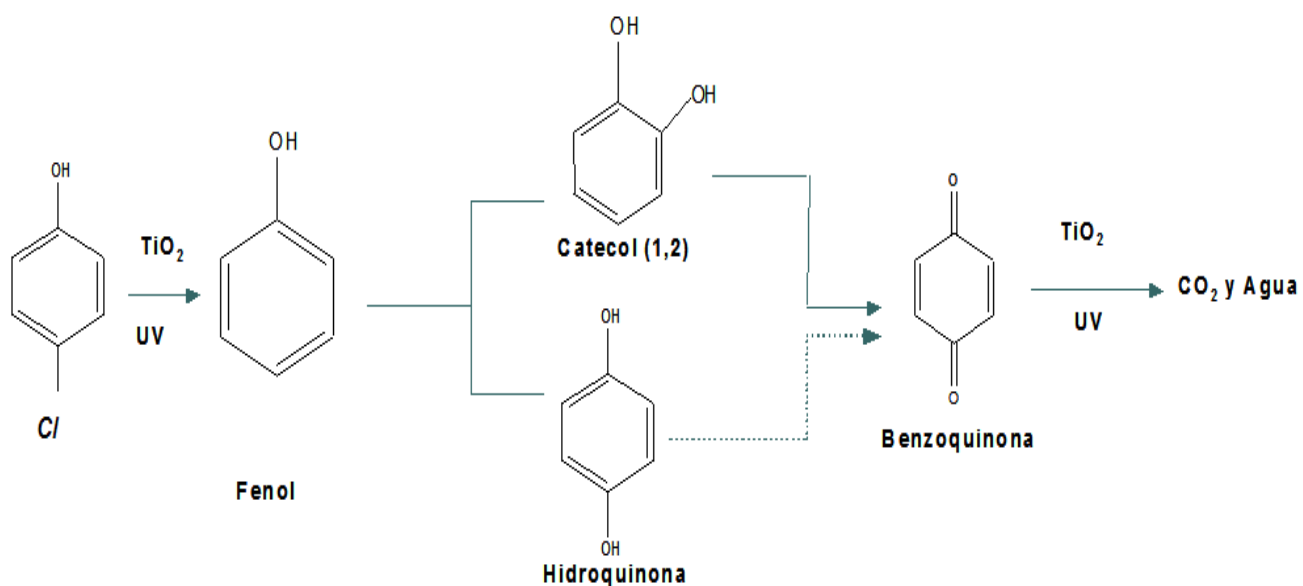


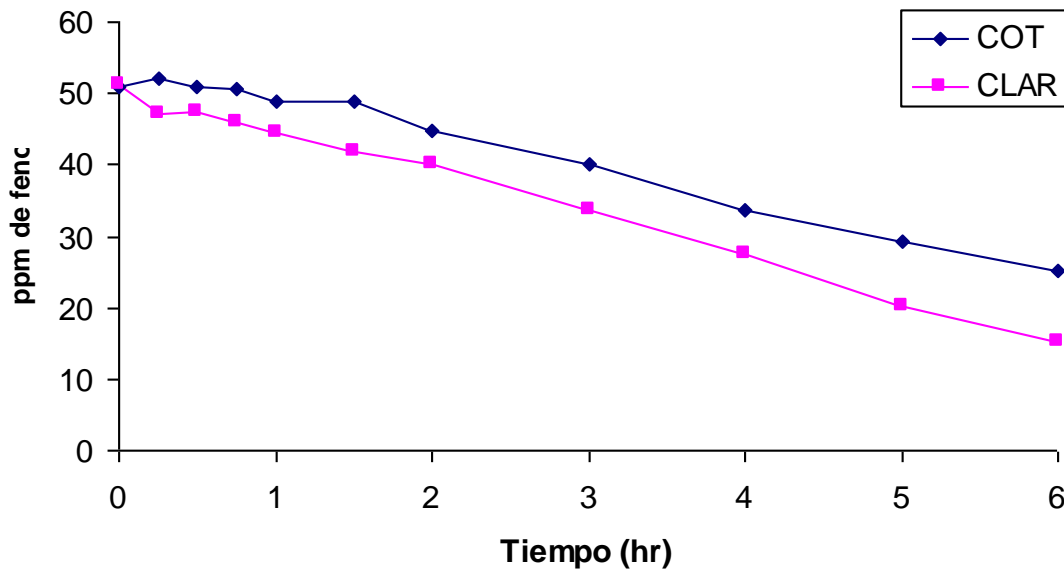
Figura 3.30. Mecanismo de reacción propuesto para la degradación de 4-clorofenol.

En la Figura 3.30, se observa que el mecanismo de reacción propuesto para la degradación fotocatalítica de 4-clorofenol, según los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, es similar a lo reportado por A. Alejandre y col. ⁽²⁵⁾ para la degradación de 4-clorofenol, la oxidación ocurre por la vía de radicales oxidrilo producidos en la superficie de las partículas de TiO_2 ; estos radicales reaccionan con la molécula de 4-clorofenol y pueden posicionarse en orto y para. La situación del hidrogeno en la posición orto por el grupo OH da lugar a la formación de la hidroquinona.

3.8. Análisis de resultados.

El objetivo principal de este trabajo es observar el efecto del pH de síntesis (3 y 7), del ion sulfato y del cobre sobre los catalizadores preparados, en la degradación fotocatalítica de fenol y clorofenol, de acuerdo a los resultados obtenidos el material sintetizado a pH 3, fue el que obtuvo mayor porcentaje de degradación (85%) en comparación con el sintetizado a pH 7 (65%), esto es porque a pH ácido hay una mayor actividad catalítica, debido a que a este pH se tuvo una mayor área específica y la fase obtenida fue anatasa pura, la cual es la fase activa para este tipo de catalizadores.

En cuanto a los materiales sulfatados, tuvieron porcentajes de degradación muy similares, ($\text{TiO}_2\text{-SO}_4^-$ pH 3 y $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^-$ pH 7; = 79.5% y 75% de degradación respectivamente), lo cual se puede atribuir a que aunque ambos materiales tuvieron alta área específica, presentaron valores muy bajos de energía de banda prohibida (2.9 eV), por lo tanto, el valor de la longitud de onda aumentó, y a esas longitudes de onda el catalizador no se activa porque se ha demostrado (López y col., 1992) que el dióxido de titanio tiene una banda prohibida con una energía aproximada de 3.9 eV. Por lo que la titania se puede activar con luz ultravioleta que tenga una $\lambda = 365$ nm; pero como generalmente se usa una mezcla de fases cristalinas de dióxido de



haber sido el causante de la baja actividad de este material, es que el cobre que se utilizó es Cu^{2+} y según (Xijun Hu y col., 2001) el cobre (II) no ayuda a una buena generación de radicales hidroxilo, es por eso que en su trabajo de investigación lo redujeron a Cu (I).

Los intermediarios de reacción de fotodegradación producidos fueron: hidroquinona, benzenotriol, catecol y benzoquinona, mismos que se obtuvieron tanto en condiciones ácidas como básicas, pero difieren en sus proporciones dependiendo del pH de síntesis del material. De acuerdo estos productos obtenidos se propusieron los mecanismos de reacción de fenol y 4-clorofenol.