



UNIVERSIDAD DE GRANADA
Departamento de Física Aplicada

*PROPIEDADES COLOIDALES DE PARTÍCULAS
DE TiO₂: APLICACIÓN AL TRATAMIENTO
FOTOCATALÍTICO SOLAR DE AGUAS*

Pilar Fernández Ibáñez

TESIS DOCTORAL

*Universidad de Almería
(Dpto. Física Aplicada)*



*Plataforma Solar de Almería -CIEMAT
(Ministerio de Ciencia y Tecnología)*



***PROPIEDADES COLOIDALES DE PARTÍCULAS
DE TiO₂: APLICACIÓN AL TRATAMIENTO
FOTOCATALÍTICO SOLAR DE AGUAS***

Directores de la tesis

Dr. Fco. Javier de las Nieves López
Catedrático del Dpto. de Física Aplicada
Universidad de Almería

Dr. Sixto Malato Rodríguez
Investigador Titular de CIEMAT
(Ministerio de Ciencia y Tecnología)

Tutor de la tesis

Dr. Antonio Molina Cuevas
Catedrático del Dpto. de Física Aplicada
Universidad de Granada

Memoria presentada para aspirar al *grado de doctor en Ciencias Físicas* por

PILAR FERNÁNDEZ IBÁÑEZ

Granada, 5 de diciembre de 2003

*A mi familia y a Martin,
con todo mi cariño,
por su incesante apoyo.*

*La mejor manera de observar las cosas con éxito
es verlas seguir su curso desde el origen.*

(Aristóteles)

Agradezco profundamente la labor de dirección de los doctores Sixto Malato Rodríguez y Fco. Javier de las Nieves López. Reconozco que trabajar con ellos ha sido un verdadero placer. Esta labor ha sido posible gracias al apoyo que me han brindado en todo momento y a su ayuda desinteresada y generosa.

Agradezco a la Plataforma Solar de Almería la concesión de una beca para realizar esta tesis, concedida a través del convenio de colaboración entre la Universidad de Almería y la Plataforma Solar de Almería (C.I.E.M.A.T.).

Quiero dar las gracias al Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada y a mi tutor, el Prof. Antonio Molina Cuevas, por permitirme presentar esta Tesis Doctoral.

Mi más sincero agradecimiento al Dr. Julián Blanco y Dr. Christoph Richter, con los que he tenido la fortuna de colaborar. Espero seguir haciéndolo.

No menos importante ha sido la ayuda de mis colegas de la Universidad de Almería, Alberto Fernández, Antonio Puertas, Manolo Romero y M^a José García, a quienes debo agradecer su compañerismo. Hemos pasado muchos buenos ratos en el laboratorio.

Este trabajo no habría sido posible sin la colaboración y la ayuda de mis compañeros de la Plataforma Solar de Almería, sobre todo la de mis colegas Nacho Maldonado y Julia Cáceres. Gracias a Ángel Soler y Carmen Montesinos, porque hacen que lo difícil sea fácil. Quiero agradecer especialmente a Agustín Carrión su entrega y dedicación, las palabras que aquí le dedico no son suficientes para expresar lo mucho que le debo. Qué pena no ser más ducha en el discurso de la palabra.

Finalmente, a mis amigos Antonio Campos, Loreto Valenzuela, Jesús Fernández, María Tirado, M^a Carmen Cerón, Beatriz Jiménez, Salvador Torres y Teresa Arnedo quiero agradecerles su "aguante".

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| Capítulo 1: INTRODUCCIÓN | 13 |
| 1.1. INTRODUCCIÓN | 15 |
| 1.2. OBJETIVOS | 19 |
| 1.3. BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 1 | 20 |
| | |
| Capítulo 2: MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES | 23 |
| 2.1. INTRODUCCIÓN | 25 |
| 2.2. MATERIALES | 27 |
| 2.2.1. DIÓXIDO DE TITANIO | 27 |
| 2.2.2. REACTIVOS | 33 |
| 2.3. DISPOSITIVOS DE MEDIDA | 38 |
| 2.3.1. TÉCNICAS DE DISPERSIÓN DE LUZ | 38 |
| 2.3.2. MOVILIDAD ELECTROFORÉTICA | 42 |
| 2.3.3. TAMAÑO MEDIO | 48 |
| 2.3.4. ESPECTROFOTÓMETRO | 50 |
| 2.3.5. CARBONO ORGÁNICO TOTAL | 51 |
| 2.3.6. CONTAMINANTES ORGÁNICOS | 54 |
| 2.3.7. CROMATOGRAFÍA IÓNICA | 58 |
| 2.4. INSTALACIONES DE FOTOCATÁLISIS SOLAR | 61 |
| 2.4.1. RADIACIÓN SOLAR ULTRAVIOLETA | 61 |
| 2.4.2. TECNOLOGÍA DE COLECTORES EN FOTOCATÁLISIS SOLAR | 65 |
| 2.4.3. COLECTORES CILINDROPARABÓLICO COMPUESTOS | 68 |
| 2.4.4. PLANTA PILOTO DE FOTOCATÁLISIS SOLAR | 71 |
| 2.4.5. PLANTA PILOTO DE SEDIMENTACIÓN Y MICROFILTRACIÓN | 80 |
| 2.5. MÉTODOS EXPERIMENTALES | 83 |
| 2.5.1. PREPARACIÓN DE SUSPENSIONES | 83 |
| 2.5.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL DE FOTOCATÁLISIS | 95 |
| 2.5.3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL DE SEDIMENTACIÓN | 95 |
| 2.6. BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 2 | 98 |

| | |
|---|-----|
| Capítulo 3: INTERFASE SEMICONDUCTOR COLOIDAL – ELECTROLITO | |
| 3.1. INTRODUCCIÓN | 105 |
| 3.2. SUPERFICIE DE UN SEMICONDUCTOR | 107 |
| 3.2.1. FUNDAMENTOS | 110 |
| 3.2.2. LA REGIÓN ESPACIAL DE CARGA (R.E.C.) | 110 |
| 3.2.3. UNIÓN p-n EN LA REGIÓN ESPACIAL DE CARGA | 121 |
| 3.3. INTERFASE SEMICONDUCTOR/ELECTROLITO | 131 |
| 3.3.1. SEMICONDUCTOR EN CONTACTO CON UN FLUIDO | 133 |
| 3.3.2. NIVEL DE FERMI DE UN ELECTROLITO | 133 |
| 3.4. SEMICONDUCTORES COLOIDALES | 136 |
| 3.4.1. ESTRUCTURA DE BANDAS | 137 |
| 3.4.2. INTERFASE SEMICONDUCTOR COLOIDAL – ELECTROLITO | 137 |
| 3.4.3. IONES DETERMINANTES DE POTENCIAL | 138 |
| 3.5. CONSUMO DE IONES OH⁻: | 143 |
| RESULTADOS EXPERIMENTALES | 146 |
| 3.5.1. ASPECTOS PRELIMINARES | 146 |
| 3.5.2. DISEÑO DE EXPERIENCIAS | 147 |
| 3.5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 149 |
| 3.6 BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 3 | 160 |
| | |
| Capítulo 4: CARACTERIZACIÓN COLOIDAL | 163 |
| 4.1. INTRODUCCIÓN | 165 |
| 4.2. CONSIDERACIONES PRELIMINARES DE d.c.e. | 166 |
| 4.2.1. DOBLE CAPA ELÉCTRICA | 166 |
| 4.2.2. POTENCIAL SUPERFICIAL | 168 |
| 4.2.3. MODELOS DE DOBLE CAPA ELÉCTRICA | 172 |
| 4.2.4. MOVILIDAD ELECTROFORÉTICA Y POTENCIAL ZETA | 183 |
| 4.3. CONSIDERACIONES PRELIMINARES DE ESTABILIDAD COLOIDAL | 186 |
| 4.3.1. TEORÍA DLVO | 186 |
| 4.4. RESULTADOS | 193 |

| | |
|---|------------|
| 4.4.1. DETERMINACIÓN DE PUNTO DE CARGA NULA Y PUNTO ISOELÉCTRICO | 193 |
| 4.4.2. ESTABILIDAD COLOIDAL | 200 |
| 4.5. BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 4 | 218 |
| Capítulo 5: SEDIMENTACIÓN | 223 |
| 5.1. INTRODUCCIÓN | 225 |
| 5.2. CONSIDERACIONES PRELIMINARES | 227 |
| 5.2.1. MOVIMIENTO BROWNIANO Y DIFUSIÓN | 227 |
| 5.2.2. ACCIÓN GRAVITATORIA | 232 |
| 5.2.3. EQUILIBRIO SEDIMENTACIÓN - DIFUSIÓN | 237 |
| 5.2.4. DINÁMICA DE SEDIMENTACIÓN | 240 |
| 5.3. RESULTADOS | 242 |
| 5.3.1. CÁLCULO DE PERFILES DE SEDIMENTACIÓN | 242 |
| 5.3.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN | 249 |
| 5.3.3. APLICACIÓN A UNA PLANTA PILOTO DE SEDIMENTACIÓN | 261 |
| 5.4. BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 5 | 264 |
| Capítulo 6: APLICACIÓN A PROCESOS DE FOTOCATÁLISIS SOLAR | 267 |
| 6.1. INTRODUCCIÓN | 269 |
| 6.2. FOTOCATÁLISIS SOLAR | 271 |
| 6.2.1. TÉCNICAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS | 271 |
| 6.2.2. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA | 273 |
| 6.2.3. FOTOCATÁLISIS SOLAR HETEROGÉNEA CON TiO ₂ | 274 |
| 6.3. PARÁMETROS EN FOTOCATÁLISIS SOLAR HETEROGÉNEA (TiO₂) | 280 |
| 6.4. INFLUENCIA DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LA SUSPENSIÓN | 287 |
| 6.4.1. FOTO-REACTOR | 289 |
| 6.4.2. EVALUACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA | 290 |
| 6.4.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES | 292 |
| 6.4.4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS | 299 |
| 6.5. SEPARACIÓN Y REUSO DE CATALIZADOR | 309 |
| 6.5.1. SEPARACIÓN DEL CATALIZADOR A ESCALA PILOTO | 310 |

| | |
|---|------------|
| 6.5.2. REUSO DEL CATALIZADOR | 313 |
| 6.6. BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 6 | 322 |
| Capítulo 7: CONCLUSIONES | 329 |
| Apéndice: NOMENCLATURA | 331 |

Capítulo 1: INTRODUCCIÓN

1.1. INTRODUCCIÓN

1.2. OBJETIVOS

1.3. BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 1

1.1. INTRODUCCIÓN

El trabajo de investigación llevado a cabo para la realización de esta tesis doctoral comprende tres campos de estudio claramente diferenciados. El primero es el área de química-física de Suspensiones Coloidales, el segundo es la física de Semiconductores y el tercero es, dentro de la Ingeniería Química, la Fotocatálisis Solar Heterogénea. El desarrollo de esta investigación ha sido, por tanto, una actividad interdisciplinar, lo cual ha representado, desde el punto de vista del doctorando, un valor añadido a la hora de realizar los distintos trabajos de esta tesis.

Los sistemas experimentales objeto de estudio son dispersiones de partículas de dióxido de Titanio que presentan un tamaño mesoscópico comprendido entre decenas de nanómetros y varias micras, denominadas suspensiones coloidales [Hunter, 1993]. Una de sus características fundamentales es la elevada proporción área/volumen que presentan, debida al pequeño tamaño que poseen las partículas que las constituyen. Razón por la que resulta especialmente interesante realizar estudios de propiedades superficiales y de la interfase óxido/medio acuoso [Kosmulski, 2001].

El material que constituye dichas partículas (TiO_2) es un semiconductor, cuya capacidad para generar pares electrón – hueco en presencia de radiación adecuada (ultravioleta) ha sido utilizada desde los años 70 para producir reacciones de fotocatálisis en fase heterogénea [Carey y col., 1976]. Una de sus aplicaciones más importantes es la del

tratamiento de contaminantes persistentes (no biodegradables) mediante lo que se conoce como fotocatalisis solar heterogénea con TiO_2 . La cual utiliza la franja ultravioleta del espectro solar para foto-excitar el catalizador (semiconductor). A mediados de los años 80 se empezó a analizar esta aplicación medioambiental para resolver muchos problemas de tratamiento de aguas, aire o suelos contaminados por ese tipo de sustancias [Blanco y Malato, 2003]. Durante más de veinte años, muchos autores de la comunidad científica han dedicado sus esfuerzos al desarrollo de esta tecnología con el objeto de optimizar el funcionamiento del catalizador en diversos foto-reactores diseñados para trabajar con luz natural o artificial [Blake, 1994-2001]. En particular, este tema ha sido objeto de investigación por parte del grupo de Química Solar de la Plataforma Solar de Almería [Malato y col., 2002], centro público de investigación perteneciente al CIEMAT (Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas del Ministerio de Ciencia y Tecnología), lugar donde se ha llevado a cabo una parte del trabajo experimental de esta memoria.

Estos sistemas se caracterizan además por su capacidad de sedimentación bajo la acción del campo gravitatorio terrestre. Este hecho motiva el estudio de tales dispersiones desde el punto de vista de las aplicaciones que la sedimentación puede tener en el campo del tratamiento de aguas mediante fotocatalisis solar heterogénea.

Las partículas de semiconductor pueden utilizarse de dos modos distintos: en suspensión e inmovilizadas sobre una matriz. El primero ofrece un rendimiento fotocatalítico muy superior a las de los sistemas con el catalizador soportado [Blake, 2001; Robert, y col., 1999; Pozzo y col., 1998; Pelizzetti, 1995]. Debido a ello, se plantea en este trabajo estudiar, entre otros, la mejora de las condiciones de degradación de las suspensiones, la separación del fotocatalizador de la suspensión y su reciclado. Sobre estos dos últimos aspectos se conocen pocos estudios hasta la fecha, pero las soluciones aportadas hasta ahora son energéticamente costosas [Watts y col., 1995; Li y Zhao, 1999; Xi y Geisen, 2001].

El sistema elegido para llevar a cabo las experiencias de esta tesis es TiO_2 de tipo P25, fabricado por la empresa alemana Degussa. Este TiO_2 se sintetiza con fines comerciales y se destina principalmente a la elaboración de pinturas y tintes. Sus características físicas y químicas son detalladas en el **capítulo 2** de esta memoria. La elección de este tipo de óxido y, en particular, del P25 se debe a que éste ha sido el más utilizado en aplicaciones fotocatalíticas ya que es barato, inerte, resistente a la corrosión, reutilizable, etc. Muchos trabajos muestran la alta eficiencia que presenta el TiO_2 P25 como

fotocatalizador. Por ello, resulta muy adecuado para su uso en el tratamiento de aguas mediante fotocátalisis heterogénea, y se ha considerado como el de mayor uso potencial en las futuras aplicaciones técnicas de este trabajo.

Como ya se ha comentado, la química-física de coloides estudia el comportamiento de partículas de tamaño muy pequeño, su caracterización superficial y la forma de estabilizarlas frente a diversos procesos de agregación. Por otro lado, la física del estado sólido estudia las propiedades electrónicas de los semiconductores (estructura de bandas, movilidad de portadores de carga, niveles de Fermi, etc.). En el **capítulo 3** se estudian ambos aspectos aplicados a partículas semiconductoras de TiO_2 y de tamaño coloidal dispersadas en medio acuoso, presentando éstas cualidades físicas que las hacen especialmente interesantes [Björstén, 1995; Grätzel, 1989; Reiss, 1985]. En particular, en este capítulo se ha estudiado un fenómeno de transferencia de carga que se produce cuando la superficie de la partícula semiconductor entra en contacto con un electrolito [Trimbos y Stein, 1980; Fernández-Nieves y *col.*, 1998]. Para ello, se investiga el comportamiento de la interfase semiconductor/electrolito y se propone un modelo que da explicación de tal fenómeno. Éste proporciona, además, una herramienta de trabajo experimental para la determinación del punto de carga nula e isoelectrónico del sistema (estudio realizado en el capítulo 4).

El interés que presenta el comportamiento coloidal de la suspensión de TiO_2 es primordial debido a que está compuesta de partículas sintetizadas con fines comerciales. Se trata pues de un tipo de dispersión que no puede ser modelada teóricamente y cuyo comportamiento experimental dista mucho del que ofrecen los coloides ideales. Por tanto, el trabajo de caracterización coloidal presentado en el **capítulo 4** es fundamental. A partir de él, se conocen propiedades tan importantes como el comportamiento electrocinético, la agregación de partículas y la estabilidad coloidal del sistema. Este estudio aporta además las bases teóricas y experimentales para el análisis dinámico de la sedimentación (capítulo 5).

En el **capítulo 5** se ha centrado la atención en la sedimentación de las partículas de TiO_2 . Conocidas las condiciones experimentales que confieren estabilidad e inestabilidad a las suspensiones, se analizan en este capítulo los procesos de sedimentación que en dichas condiciones tienen lugar. El seguimiento dinámico de la precipitación de las partículas y sus agregados, así como el análisis teórico de las barreras de potencial de interacción que pueden dar cuenta de su estabilidad, son los aspectos fundamentales tratados en este capítulo.

La fotocatalisis heterogénea es un fenómeno superficial donde, con ayuda de fotones UV, las especies químicas del agua y los lugares superficiales de la partícula semiconductor intercambian electrones. Debido a ello, es importante analizar el efecto que, sobre fotocatalisis, tiene el hecho de modificar el área superficial del catalizador. Este tema ha sido investigado en la primera parte del **capítulo 6**.

Finalmente, en la segunda parte del capítulo 6, los resultados experimentales sobre sedimentación se utilizan para diseñar una planta piloto de sedimentación (escala pre-industrial) acoplada a una planta piloto de tratamiento de aguas contaminadas mediante fotocatalisis solar, construida en la Plataforma Solar de Almería. En dichas instalaciones, la sedimentación se lleva a cabo, análogamente a los resultados de laboratorio. De este modo, se da cumplimiento al último objetivo de esta tesis, la separación exitosa del catalizador, lo cual podría ser empleado en plantas industriales de tratamiento de aguas con la tecnología antes mencionada. No menos importante es probar la capacidad de reutilización del foto-catalizador, lo cual ha sido estudiado en la última parte de este capítulo.

1.2. OBJETIVOS

El objetivo primordial de esta tesis es conseguir y optimizar la separación de partículas de un catalizador comercial (TiO_2 Degussa P25) de la disolución acuosa que las contiene, siendo éstas utilizadas para degradar contaminantes persistentes en reactores mediante fotocátalisis solar heterogénea a escala pre-industrial o piloto.

Para lograr este objetivo, primero se ha llevado a cabo un análisis básico del sistema experimental, sin el cual hubiera sido imposible obtener los resultados experimentales que, a lo largo de este trabajo, se muestran. Finalmente, se utilizaron los resultados de caracterización en laboratorio para conseguir su extrapolación a escala de planta piloto e idear un método de sedimentación satisfactorio y viable.

Este trabajo consta de 5 líneas de investigación diferentes pero relacionadas entre sí por la conexión práctica de sus distintos ámbitos de estudio y por las aplicaciones que de ellas se derivan. Éstas son:

- Fenómenos de transferencia electrónica en la interfase formada por partículas mesoscópicas de un semiconductor, el dióxido de titanio, y un medio acuoso.
- Caracterización electrocinética y de estabilidad coloidal de una suspensión de partículas TiO_2 .
- Análisis y optimización de la sedimentación de partículas de TiO_2 en el seno de una suspensión coloidal.
- Estudio de las variables experimentales que afectan, desde el punto de vista de las características de la suspensión coloidal, a la fotocátalisis solar heterogénea.
- Aplicación de la sedimentación de TiO_2 a la recuperación y reuso del catalizador en los procesos de tratamiento de aguas mediante fotocátalisis solar heterogénea.

1.3. BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 1

- Björstén, U.; *On the Photo-electrochemistry of Nanocrystalline Porous Metaloxide Semiconducting Electrodes*. Tesis Doctoral. Univ. Politec. Fed. Lausanne, Suiza (1995).
- Blake, D.M.; (a) Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air. (b) Update Number 1 to June 1995. (c) Update Number 2 to October 1996. (d) Update Number 3 to January 1999. (e) Update Number 4 to October 2001. National Technical Information Service, US Dep. of Commerce, Springfield, VA22161, USA. (1994, 1995, 1997, 1999, 2001).
- Blanco, J.; Malato, S. (Eds.); "Solar Detoxification", UNESCO Publishing, Renewable Energies series, (2003).
- Carey, J.H.; Lawrence J.; Tosine, H.M. "Photodechlorination of PCBs in the Presence of TiO₂ in Aqueous Suspensions". *Bull. of Environ. Contamination & Toxicol.*, **16**(6), 697 (1976).
- Fernández-Nieves, A.; Richter, C.; Nieves, F.J.; "Point of Zero Charge Estimation for a TiO₂/Water Interface"; *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **110**, 21(1998).
- Grätzel, M.; "Colloidal Semiconductors" en *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*, Serpone, N.; Pelizzetti, E.; (Eds.), pp. 123-154. Ed. Wiley Interscience, Canada (1989).
- Hunter, R.J; *Introduction to Modern Colloid Science*. Oxford University Press, (1993).
- Kosmulski, M.; *Chemical properties of materials surfaces*. Marcel Dekker, New York (2001).
- Li, X.Z.; Zhao, Y.G.; "Advanced Treatment of Dying Wastewater for Reuse". *Wat. Sci. Technol.* **39**, 249 (1999).
- Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Richter, C.; "Photocatalysis with Solar Energy at a Pilot-plant Scale: an Overview". *Appl. Catal. B: Environ.*, **37**, 1 (2002).
- Pelizzetti, E.; "Concluding Remarks on Heterogeneous Solar Photocatalysis". *Sol. En. Mat. and Sol. Cells*, **38**, 453 (1995).
- Pozzo, R.L.; Baltanás, M.A.; Cassano, A.E.; "Supported Titanium Oxide as Photocatalyst in Water Decontamination: State of the Art". *Catalysis Today*, **39**, 219 (1998).
- Reiss, H.; "The Fermi level and the redox potential". *J. Phys. Chem.*, **89**, 3783 (1985).
- Robert, D.; Psicopo, A.; Heintz, O.; Weber, J.V.; "Photocatalytic detoxification with TiO₂ supported on glass-fibre by using artificial and natural light". *Catalysis Today* **54**, 291 (1999).

- Trimbos, H.F.A.; Stein, H.N.; "The ZnO/Aqueous Solution Interface. II. Mechanism of the Slow Process". *J. Colloid Interface Sci.*, **77**(2), 397 (1980).
- Watts, R.J.; Kong, S.; Lee, W.; "Sedimentation and Reuse of Titanium Dioxide: application to Suspended Photocatalyst Reactors". *J. Environ. Engin.*, **121**(10), 730 (1995).
- Xi, W.; Geisen, S.V.; "Separation of titanium dioxide from photocatalytically treated water by cross-flow filtration". *Water Research*, **35**(5), 1256 (2001).

Capítulo 2: MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

2.1. INTRODUCCIÓN

2.2. MATERIALES

2.2.1. DIÓXIDO DE TITANIO

2.2.2. REACTIVOS

2.3. DISPOSITIVOS DE MEDIDA

2.3.1. TÉCNICAS DE DISPERSIÓN DE LUZ

2.3.2. MOVILIDAD ELECTROFORÉTICA

2.3.3. TAMAÑO MEDIO

2.3.4. ESPECTROFOTÓMETRO

2.3.5. CARBONO ORGÁNICO TOTAL

2.3.6. CONTAMINANTES ORGÁNICOS

2.3.7. CROMATOGRAFÍA IÓNICA

2.4. INSTALACIONES DE FOTOCATÁLISIS SOLAR

2.4.1. RADIACIÓN SOLAR ULTRAVIOLETA

2.4.2. TECNOLOGÍA DE COLECTORES EN FOTOCATÁLISIS SOLAR

2.4.3. COLECTORES CILINDROPARABÓLICO COMPUESTOS

2.4.4. PLANTA PILOTO DE FOTOCATÁLISIS SOLAR

2.4.5. PLANTA PILOTO DE SEDIMENTACIÓN Y MICROFILTRACIÓN

2.5. MÉTODOS EXPERIMENTALES

2.5.1. PREPARACIÓN DE SUSPENSIONES

2.5.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL DE FOTOCATÁLISIS

2.5.3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL DE SEDIMENTACIÓN

2.6. BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 2

2.1. INTRODUCCIÓN

Antes de presentar los distintos experimentos y ensayos realizados para este trabajo así como los resultados y discusiones que han permitido realizar las diferentes tesis de esta memoria, conviene realizar una recopilación previa acerca de los materiales, los métodos experimentales utilizados en los ensayos y mediciones, así como de todos los equipos de medida e instalaciones utilizados en la parte experimental de este trabajo.

En este capítulo se describen primero el sistema físico utilizado, así como todos los compuestos químicos utilizados para realizar la totalidad de los experimentos de esta memoria.

A continuación, se detallan los dispositivos de medida de tamaño de partícula, de movilidad electroforética, de determinación de concentración de iones y compuestos orgánicos procedentes de la degradación fotocatalítica; así como la metodología básica seguida en la realización de cada una de las mediciones.

Posteriormente se describen y especifican los detalles de las instalaciones dedicadas a los ensayos de fotocálisis solar y de sedimentación a escala de planta piloto, realizados en el área de investigación de Química Solar de la Plataforma Solar de Almería (CIEMAT), así como los procedimientos preliminares para la preparación de los experimentos, la extracción de las muestras y realización de las distintas medidas.

Por último, se indica el tipo de suspensión coloidal de que se trata, cómo y por qué se prepara del modo en que se hace. En este apartado se discriminan los distintos modos de preparación de las suspensiones en función de dos características básicas, la estabilidad de la suspensión y el tamaño medio de partícula, en la dispersión y por microscopía electrónica de transmisión.

También se tiene en cuenta la posibilidad de replicar las condiciones experimentales entre las escalas de laboratorio y de planta piloto. Por ello, en todas las ocasiones se persigue la capacidad de extrapolar la preparación de las muestras de laboratorio a la escala de planta piloto para que su caracterización básica (tamaños medios de partícula en suspensión, cambios de pH, movilidades electroforéticas, etc.) sea de utilidad a la hora de aplicar e interpretar los resultados de fotocátalisis solar realizados con grandes volúmenes.

Los experimentos realizados con una finalidad específica y con una metodología especial enfocada a estudiar un efecto concreto (consumo lento de iones en el capítulo 3; efecto del tamaño de partícula y tamaño del fotorreactor en la eficiencia de la fotocátalisis en el capítulo 6), se describirán en el momento de presentar esos resultados experimentales y su discusión. Con esto se pretende mantener durante la lectura de este documento la estructura básica del trabajo sin perderse en detalles que cobrarán importancia a su debido momento.

2.2. MATERIALES

2.2.1. DIÓXIDO DE TITANIO

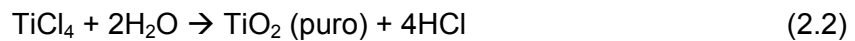
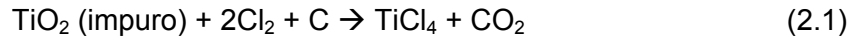
El material empleado como base de estudio en este trabajo es el dióxido de titanio (TiO_2), por sus propiedades como catalizador eficaz en los procesos de fotocátalisis en fase heterogénea para el tratamiento de aguas contaminadas con sustancias persistentes [Serpone y Emeline, 2002; Malato y col., 2002; Blanco y Malato, 2003; Alfano y col., 2000; Cassano, 2000; Andreozzi y col., 1999; Herrmann, 1999; Maurino y col., 1999; Cunningham y col., 1999; Parmon, 1998; Goslich y col., 1997; Blake, 1994, 1995, 1997, 1999, 2001; Serpone, 1994].

El titanio es el noveno elemento más abundante de la corteza terrestre. En su forma más estable como óxido, puede encontrarse como tres formas cristalinas diferentes que son brookita, rutilo y anatasa. Desde el punto de vista coloidal únicamente son útiles las dos últimas, que son las que se utilizan en este trabajo, presentando actividad fotocatalítica importante solamente la anatasa.

El dióxido de titanio es un óxido metálico semiconductor con propiedades fotocatalíticas cuando se encuentra en presencia de luz ultravioleta ($\lambda \leq 400$ nm). En este trabajo se utilizará siempre en suspensión coloidal acuosa, aunque para la fotocátalisis heterogénea otros investigadores estudian el sistema con el fotocatalizador fijado sobre un soporte inerte. El sólido semiconductor en suspensión coloidal ofrece una serie de ventajas e inconvenientes desde el punto de vista fotocatalítico frente al catalizador soportado por distintos motivos que se exponen en el capítulo 6.

El dióxido de titanio elegido para realizar todos los trabajos es comercial, fabricado por Degussa y denominado P25. Se ha seleccionado este tipo de semiconductor porque su aplicación final consiste en el tratamiento de aguas residuales donde se utilizan grandes cantidades de fotocatalizador en instalaciones a escala de planta piloto o pre-industrial. De este modo, se seleccionó un tipo de semiconductor que fuese efectivo como fotocatalizador, que se pudiese dispersar como suspensión coloidal y cuyo coste no fuese excesivamente caro.

La síntesis del dióxido de titanio se puede llevar a cabo mediante dos métodos, a saber, el proceso de “sulfatado” y el proceso de “clorado”. El TiO₂ Degussa P25 se obtiene por “clorado” mediante un procedimiento que la empresa Degussa ha denominado Aerosil®. Éste puede resumirse así; primero se produce tetracloruro de titanio a partir de dióxido de titanio impuro y cloro gaseoso, y luego se produce la hidrólisis del gas tetracloruro de titanio dando lugar a ácido clorhídrico y dióxido de titanio puro (Ec. 2.1 y 2.2).



Las muestras de TiO₂ Degussa P25 empleadas para realizar este trabajo han sido caracterizadas desde el punto de vista de su composición cristalográfica. Tanto el rutilo como la anatasa presentan los grupos octaédricos de átomos de oxígeno en torno a un átomo de titanio, la forma en la que estos grupos se disponen es lo que diferencia a ambas formas cristalinas.

La figura 2.1 muestra la estructura del rutilo, TiO₂ tetragonal. La figura 2.1.a detalla la celda unidad de cristalización que presenta el rutilo y la figura 2.1.b la disposición electrónica de los átomos de Titanio y Oxígeno que adoptan en esta forma cristalográfica. Se puede observar que tiene coordinación 6:3, es decir, cada átomo de Ti está rodeado por seis átomos de O y cada átomo de O se ve rodeado por tres de Ti.

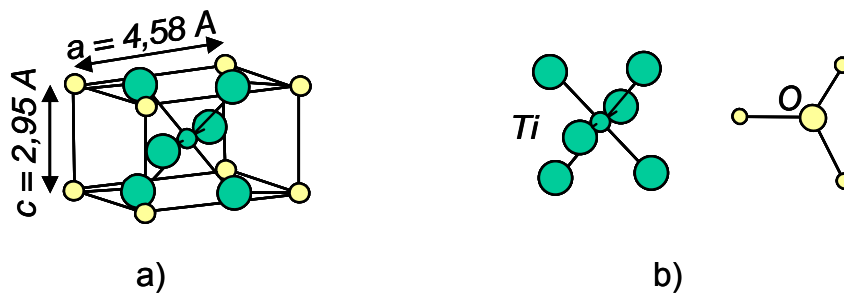


Figura 2.1. Estructura del rutilo.

La estructura cristalográfica de la anatasa (Fig. 2.2) presenta igualmente coordinación 6:3 aunque su estructura es diferente a la del rutilo, ambos (rutilo y anatasa) son dos polimorfismos del TiO₂ tetragonal.

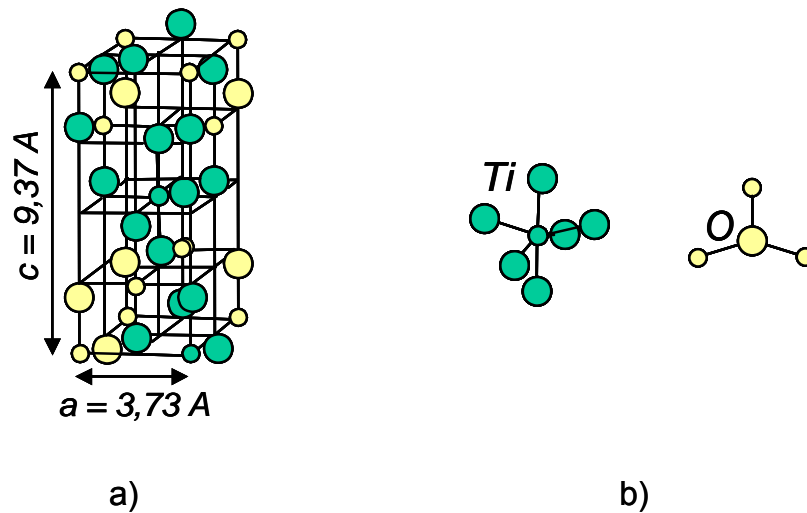


Figura 2.2. Estructura de la anatasa.

La determinación del porcentaje de las distintas formas cristalográficas que lo contienen ha sido realizada para las muestras de P25 utilizadas en los experimentos de este trabajo. Para ello se utilizó la difracción de Rayos X (XRD), con un difractómetro de polvo existente en el Departamento de Materiales de ENEL RICERCA (Milán). La muestra en polvo de TiO₂ Degussa P25 es introducida en el difractómetro donde es sometida a un barrido rápido de Rayos X en los ángulos de 10 a 80 grados.

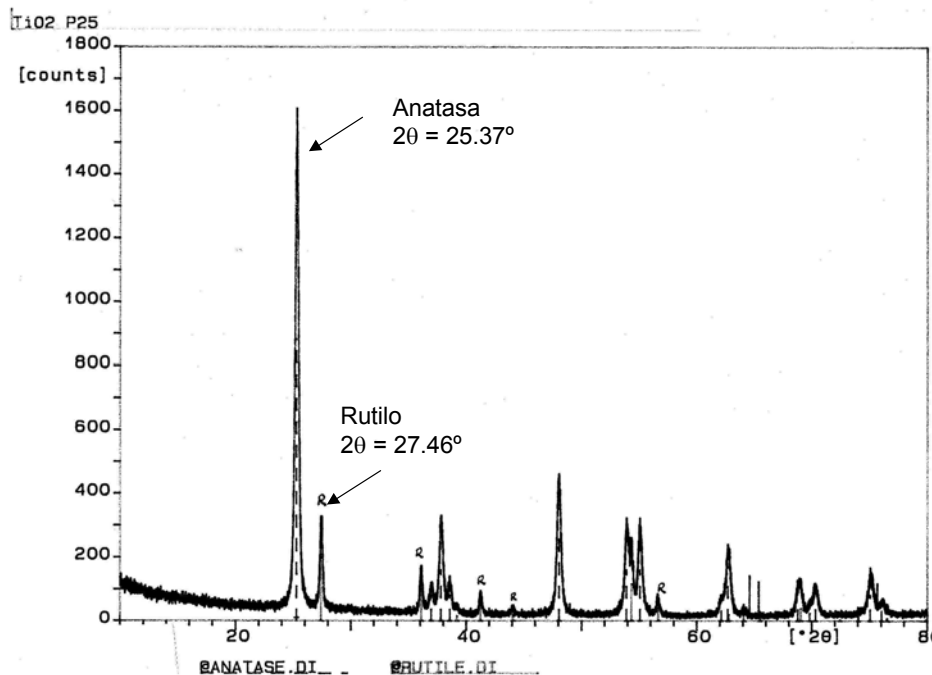


Figura 2.3. Patrón de difracción de Rayos X de TiO₂ Degussa P25.

El patrón de difracción obtenido (Fig. 2.3) informa de una mezcla anatasa y rutilo ya que aparecen dos picos de intensidad máxima reflejada en los ángulos típicos de la anatasa ($2\theta = 25.37^\circ$) y del rutilo ($2\theta = 27.46^\circ$) respectivamente. La evaluación del difractograma da lugar a un resultado de un 80:20 de proporción anatasa:rutilo en las muestras analizadas, resultado que se asemeja al de otros autores [Janssen, 1984; Fernández-Nieves, 1997], mientras que la empresa que lo sintetiza informa de que tal relación es de 70:30 para las muestras empleadas [Tech. Bull. Degussa, 1991]. En cualquier caso, para el tipo de experimentación y objetivos de este trabajo, esta diferencia no es significativa y la determinación más precisa de dichos porcentajes no es necesaria, de modo que se considera la información aportada como suficiente.

El análisis elemental de impurezas en las muestras indica que el contenido en nitrógeno, hidrógeno y azufre es inferior a 0,1% en todos los casos [Tech. Bull. Degussa, 1991], cantidades que se pueden considerar insignificantes tal y como anuncia la empresa respecto a cualquier tipo de impureza (N, H, C, S, Si, Al, Fe, Cl y Zn).

El dióxido de titanio como semiconductor presenta una energía de salto de banda (Gap energy: E_G) entre la banda de valencia y la de conducción de 3,2 eV, con lo cual, la fotoexcitación del semiconductor y la subsiguiente separación de un par electrón-hueco en dicho material se producirá cuando los fotones incidentes sobre la superficie del mismo tengan una energía superior a los 3,2 eV, lo que significa que toda la radiación UV de longitud de onda igual o inferior a 387 nm tendrá energía suficiente para excitar el catalizador.

Otro parámetro de especial interés que caracteriza las partículas de TiO_2 es el área superficial por unidad de masa de muestra, es lo que se conoce como área específica. La determinación experimental del área específica de las muestras de TiO_2 P25 ha sido realizada por el método BET de adsorción de gases resultando ser $(55\pm 5) \text{ m}^2/\text{g}$ [Tech. Bull. Degussa, 1990; Fernández-Nieves, 1998].

Teniendo en cuenta que la densidad de masa del dióxido de titanio es de $3,5 \text{ g/cm}^3$, se puede calcular el tamaño medio de partícula de dióxido de titanio en seco utilizando su valor de área específica. Para obtener una primera aproximación del valor del tamaño medio de partícula hay que hacer varias suposiciones básicas y muy simplificadas, que consisten en que todas las partículas de la muestra sean iguales (muestras

monodispersas), esféricas y de rugosidad nula. De este modo, se obtiene la sencilla relación entre el área específica (S_e), la densidad (ρ_p) y el radio medio (a) de partícula:

$$S_e \cdot \rho_p = 3/a \quad (2.3)$$

Por tanto, el diámetro medio de partícula en la muestra seca con esas suposiciones sería de (31 ± 3) nm. Tamaño parecido al proporcionado por el fabricante [Tech. Bull., 1990] determinado por microscopía electrónica de transmisión, entre 20 y 40 nm, dada la alta polidispersidad encontrada en las muestras. Además, Janssen [Janssen, 1984] también a partir del área específica obtiene para su dióxido de titanio P25 un valor de 36,8 nm de diámetro, valor muy parecido al obtenido aquí.

La observación del dióxido de titanio mediante microscopía electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscopy: TEM) ha permitido conocer de forma directa el tamaño y forma de las partículas que componen las muestras utilizadas. En la figura 2.4 pueden verse los resultados obtenidos utilizando el microscopio electrónico (Zeiss Instruments) de los Servicios Técnicos de la Universidad de Granada. La preparación de las muestras para realizar las fotografías de TEM y los distintos resultados obtenidos se pueden encontrar en el epígrafe 2.5.1 (“Preparación de suspensiones”) de este capítulo, donde se analizan las distintas formas de preparación del TiO_2 en suspensión acuosa y se evalúan con las imágenes procedentes de la microscopía de transmisión.

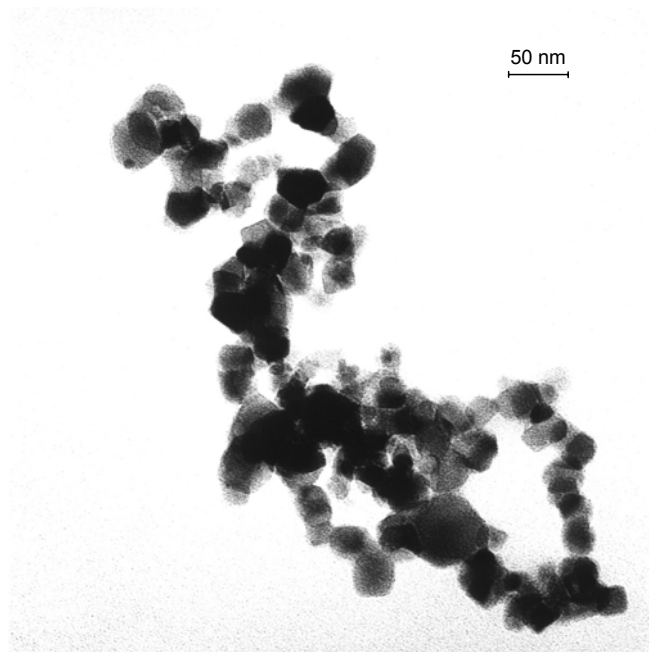


Figura 2.4. Fotografía TEM de TiO_2 Degussa P25, 140.000 aumentos.

Se observa que las muestras son muy polidispersas apareciendo partículas no esféricas cuyos tamaños mínimos son de 20-30 nm para las partículas primarias y tamaños superiores para los que serían los agregados de partículas. En general se aprecian formas ovaladas y muy irregulares, lo que va a dificultar la aplicación de teorías y ecuaciones básicas del campo de los coloides. Claramente, el aspecto que muestran las fotografías no es el que adquiere el dióxido de titanio en suspensión coloidal, tal y como se evidencia a lo largo de este trabajo (capítulo 4).

En la tabla 2.1 quedan resumidas las características físicas fundamentales del dióxido de titanio comercial P25 fabricado por Degussa.

| TiO₂ Degussa P25 | |
|--|---|
| Energía de ancho de banda | $E_G = 3.2 \text{ eV}$ |
| Longitud de onda umbral | 387 nm |
| Densidad | $3,5 \text{ g/cm}^3$ |
| Constante dieléctrica relativa | 10 |
| Área BET (Brunauer-Emmett-Teller) | $(50 \pm 15) \text{ m}^2/\text{g}$ |
| Índice de refracción (Rutilo/Anatasa) | $3,87 / 2,5-3$ |
| Tamaño medio de partícula (TEM) | $20-40 \text{ nm}$ |
| Proporción Anatasa:Rutilo | $80-70 : 20-30$ |
| Densidad de estados extrínsecos (BC) | $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}, T \text{ ambiente}$ |
| Densidad superficial de grupos OH ⁻ | $10^{12} - 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ |

Tabla 2.1. Características físicas de TiO₂ Degussa P25

2.2.2 REACTIVOS

Dependiendo del tipo de experimento realizado, se han preparado suspensiones acuosas de TiO₂ Degussa P25 en agua con distintos compuestos químicos. Por un lado cabe destacar los electrolitos y los ácidos y bases necesarios para controlar el pH de las suspensiones. Por otro lado, y dado el carácter aplicado del trabajo presentado en esta memoria, también ha sido necesario preparar disoluciones en agua con ciertos compuestos orgánicos de naturaleza tóxica, persistentes frente a procesos de tratamiento de aguas convencionales y que se suelen encontrar en aguas reales contaminadas por efluentes procedentes de la industria química y agroquímica. De este modo, para ciertos experimentos se prepararon las suspensiones de TiO₂ en disoluciones acuosas de tales compuestos orgánicos.

El agua empleada en los experimentos realizados a escala de laboratorio es agua ultrapura de conductividad igual o inferior a 1,5 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, obtenida a través de una columna de desionización de resinas (ATAPA S.L., Sevilla y Milli-Q, Millipore). Los ensayos realizados a escala de planta piloto en la Plataforma Solar de Almería (PSA) necesitaron la preparación de volúmenes realmente grandes en comparación con las muestras de escala de laboratorio. Para ello, se utilizó agua desionizada procedente de la Planta de Desalinización de la PSA que produce, por evaporación multiefecto mediante energía solar, un agua de conductividad inferior a 10 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ y de contenido en carbono orgánico inferior a 0,5mg/L.

Los reactivos utilizados son los siguientes.

Ácidos y bases:

Para modificar el pH de las suspensiones se utilizaron HCl, H₂SO₄, NaOH y LiOH de grado analítico. En ningún momento se ha hecho uso de disoluciones reguladoras de pH para mantener un pH constante, debido a la gran afinidad que presentan las partículas de TiO₂ para adsorber cierto tipo de iones, como por ejemplo los iones acetato, fosfato o borato [Fernández-Nieves, 1997; Kosmulski, 1993; Janssen, 1984; Sprycha, 1984]. Estos iones son capaces de modificar su comportamiento superficial, afectando sobre todo a la estabilidad coloidal de las suspensiones así como a la carga superficial de la partícula.

Electrolitos:

Para estudiar el efecto de distintos iones sobre el comportamiento de la suspensión de TiO_2 se utilizaron distintos electrolitos, como son NaCl , KBr , Na_2SO_4 , todos de calidad analítica y en concentraciones variables de 10^{-6} M a 0.1 M.

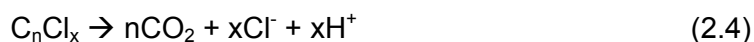
Contaminantes:

Tetracloroetileno

Se ha seleccionado como contaminante orgánico tóxico y persistente el tetracloroetileno. Es un disolvente clorado que, como muchos de los disolventes halogenados, está presente en aguas residuales de la industria papelera, textil, química, farmacéutica, etc. Este tipo de contaminantes, además de su toxicidad, presenta el problema de que son volátiles a temperaturas poco elevadas, aunque aparecen disueltos en agua a concentraciones máximas de entre 100 y 200 mg/L debido a su alta solubilidad.

El tetracloroetileno es no biodegradable, tóxico y persistente, por lo que su presencia en aguas contaminadas lo convierten en un auténtico problema de tratamiento de aguas residuales; razón por la que se ha seleccionado para llevar a cabo parte de nuestros experimentos de fotocatalisis.

Los procesos y mecanismos químicos de degradación de la familia de los clorometanos mediante fotocatalisis han sido ampliamente estudiados por Calza y col. [Calza y col., 1997]. Dicho trabajo muestra el desarrollo de la fotocatalisis de compuestos organoclorados como el diclorometano (CH_2Cl_2), tetracloroetileno (C_2Cl_4), el tricloroetileno (C_2HCl_3) y el cloroformo (CHCl_3). En particular, se conoce su degradación fotocatalítica y que sus productos finales de la degradación son iones cloruro, dióxido de carbono, ácido fórmico, formaldehído, ácido oxálico y glioxal. Se puede decir que tales compuestos organoclorados se degradan de forma completa según la reacción 2.4, si la oxidación es completa.



En cualquier caso, la toxicidad de los compuestos organoclorados desaparece antes de la oxidación total ya que el cloro es transformado en Cl^- antes de la mineralización completa. Lo cual ha sido probado experimentalmente mediante ensayos de toxicidad [Blanco y col., 2000].

El tetracloroetileno se ha utilizado en una serie de ensayos de fotocátalisis solar a escala de planta piloto, no para estudiar su descomposición fotocatalítica de forma aislada, sino para analizar el comportamiento del TiO₂ cuando se consigue sedimentar las partículas de las suspensiones y posteriormente con ellas se lleva a cabo una serie de experimentos de reuso para tratar más agua en la planta piloto de fotocátalisis de la Plataforma Solar de Almería (capítulo 6).

Se intentó llevar a cabo este tipo de experimentos con otro organoclorado el cloroformo, pero su alta volatilidad (punto de ebullición: 61 °C) nos hizo rechazarlo como compuesto modelo porque se sufrían pérdidas de orgánico no debidas a la fotocátalisis, lo cual hacía imposible el seguimiento de su mineralización. En el campo de colectores solares donde se llevan a cabo estos ensayos se alcanzan temperaturas máximas de 48-49 °C, y el sistema se encuentra en constante agitación mecánica.

Los experimentos se llevaron a cabo con una concentración de 50 mg/L de tetracloroetileno de grado analítico, PANREAC con 99% de pureza. Sus características principales son las que se presentan en la tabla 2.2.

| Tetracloroetileno | |
|--------------------------|--------------------------------|
| Peso molecular | 165.8 g/mol |
| Fórmula molecular | C ₂ Cl ₄ |
| Densidad | 1.623 g/cm ³ |
| Solubilidad en agua | 206 mg/L a 25 °C |
| Volatilidad | 121 °C |

Tabla 2.2. Características del tetracloroetileno.

Imidacloprid

El Imidacloprid es el nombre provisional ISO de un insecticida de la familia de los plaguicidas nicotinoides. Se utiliza en la industria agrícola por sus potentes efectos nocivos con el simple contacto e ingestión sistemática. Se utiliza en suelos y semillas con mucha frecuencia ya que presenta muchas ventajas como insecticida y tiene efecto sobre un amplio abanico de especies. Para cumplir su finalidad son suficientes cantidades muy

pequeñas de este insecticida y además, debido que no es volátil, es apolar y altamente soluble en agua resulta especialmente adecuado para el tratamiento de suelos.

Este compuesto ha sido comercializado por la empresa Bayer bajo el nombre de Confidor, que es un líquido cuyo contenido de Imidacloprid en peso/volumen es del 50%. Se suele utilizar para controlar y evitar la presencia de chupópteros como los saltamontes del arroz, trips y la mosca blanca. Se indica para tratar los insectos del suelo, las termitas y algunos insectos mordedores. Además se utiliza para conservar semillas y hacer tratamientos foliares de cultivos de arroz, algodón, cereales, maíz, remolacha azucarera, patatas, hortalizas y cítricos.

El Imidacloprid actúa sobre el sistema nervioso de los insectos, la dosis oral del producto técnico (no derivados comerciales, cuya pureza y composición puede variar) que produce la mortalidad en el 50% de los individuos probados (LD50) es de 450 mg/kg para ratas machos y hembras, mientras que la LD50 es 131 mg/kg para ratones [Tomlin, 1997].

Se ha elegido este tipo de compuesto como contaminante orgánico modelo para realizar parte de los experimentos de fotocátalisis por varias razones, una de ellas es que su estructura molecular es compleja y presenta diversas estructuras químicas de interés desde el punto de vista de la fotocátalisis. Adicionalmente, es el principio activo de un pesticida ampliamente utilizado en agricultura y que contamina las aguas procedentes de zonas de agricultura intensiva, áreas en las que se pretenden aplicar los resultados finales de este trabajo. Por último, es un compuesto cuya degradación fotocatalítica con energía solar ya ha sido estudiada por otros autores [Agüera y Fernández-Alba, 1998; Textier, 2002; Cáceres, 2002] y se conoce bastante bien, por lo que nos permite utilizarlo para investigar sobre otros aspectos de la fotocátalisis solar como es el efecto del tamaño medio de partícula en suspensión coloidal o del camino óptico de la instalación solar empleada para realizar la fotocátalisis (capítulo 6).

Este insecticida presenta una estabilidad de más de 30 días a valores de pH comprendidos entre 5 y 11. Algunas de las propiedades fundamentales de este compuesto quedan resumidas en la tabla 2.3.

Para los experimentos se ha utilizado Imidacloprid producto técnico, que presenta una pureza del 97.9%, suministrado por Bayer Hispania, S.A. (Barcelona). Para la

preparación de los ensayos se prepararon las suspensiones de TiO₂ sobre disoluciones acuosas de Imidacloprid en una concentración de 50 mg/L.

Imidacloprid

| | |
|---------------------|---|
| Nombre IUPAC | 1-(6-chloro-3-pyridylmethyl)-N-nitroimidazolidin-2-ylideneamine |
| Peso molecular | 255,7 g/mol |
| Fórmula molecular | C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂ |
| Solubilidad en agua | 0,51 g/L a 20 °C |
| Punto de fusión | 144 °C |

Tabla 2.3. Características del Imidacloprid.

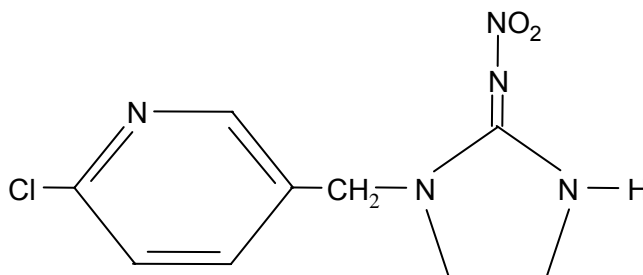


Figura 2.5. Estructura molecular del Imidacloprid

2.3. DISPOSITIVOS DE MEDIDA

2.3.1. TÉCNICAS DE DISPERSIÓN DE LUZ

La técnica empleada por el dispositivo que permite conocer las propiedades hidrodinámicas (movilidad electroforética y tamaño de partícula) de una suspensión coloidal es la dispersión de la luz. Existen dos tipos de técnicas dependiendo del análisis realizado de la luz dispersada, son la dinámica y la estática.

La dispersión dinámica es la que trabaja en una escala de tiempos del orden de magnitud de $1\mu\text{s}$, que es el rango temporal del movimiento difusivo de las partículas en el seno de una suspensión coloidal. En este campo de trabajo se analiza la intensidad instantánea dispersada y permite conocer el comportamiento dinámico de los coloides, es decir, de ella se pueden extraer coeficientes de difusión, velocidad y tamaños de partículas.

La dispersión estática se basa en el análisis de la luz dispersada y promediada en un intervalo temporal mucho más grande, del orden del segundo. En este caso se pueden analizar otros fenómenos como la agregación de sistemas coloidales.

Todas las medidas realizadas de esta memoria con técnicas de dispersión de luz se basan en la dispersión dinámica ya que, para la caracterización de las suspensiones de este trabajo, se analizarán los tamaños medios de partícula y su movilidad electroforética.

Tanto para las medidas de movilidad como de tamaño se realiza un análisis similar de lo que se conoce como función de correlación, que relaciona el comportamiento de los fotones del haz incidente con el del haz de luz dispersado. Por ello, a continuación se exponen con detalle los fundamentos de este procedimiento pues, aunque son ampliamente conocidos [García Salinas, 2000; Callejas Fernández, 1991; Kerker, 1969], el carácter aplicado de esta memoria hace aconsejable este desarrollo por la diversidad de lectores y campos científicos distintos que se ven implicados.

La hipótesis ergódica establece que para un proceso estacionario y aleatorio, un número suficientemente elevado de observaciones sobre un sistema en N instantes de tiempo tiene las mismas propiedades estadísticas que observar N sistemas arbitrariamente elegidos de un conjunto de sistemas similares en el mismo instante de tiempo.

En todo tipo de fenómenos aleatorios, se pueden realizar dos tipos de promedios de una magnitud A , uno es el que se obtiene observando el valor de esa magnitud en un instante de tiempo fijo ($\langle A \rangle$) y el otro es el temporal (\bar{A}), que tiene en cuenta un periodo de tiempo para la magnitud.

Si $A(t)$ es una propiedad función de la posición y del momento de las partículas de una suspensión coloidal, además de variar aleatoriamente con el tiempo, los promedios mencionados anteriormente son los dados por las ecuaciones (2.5) y (2.6).

$$\bar{A} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t) dt \quad (2.5)$$

$$\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} A f d\mu \quad (2.6)$$

donde \bar{A} es el promedio temporal de A entre cero y T , f es la función de distribución de probabilidad y $d\mu$ el elemento de volumen en el espacio fásico. Si se tiene en cuenta la hipótesis ergódica, entonces se cumple que $\bar{A} = \langle A \rangle$.

En general, si se conociera el valor de A en dos instantes diferentes, por ejemplo en t y en $t+\tau$, y si τ es inferior al tiempo de fluctuación de la señal, entonces $A(t)$ y $A(t+\tau)$ tendrán valores casi iguales y se puede decir que existe una correlación entre ellos. Para establecer la relación entre ambos valores de A se define la función de autocorrelación (Ec. 2.7).

$$c(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T A(t+\tau) A(t) dt \quad (2.7)$$

o lo que es lo mismo

$$c(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t+\tau) A(t) dt \quad (2.8)$$

teniendo en cuenta la hipótesis ergódica se obtiene

$$c(\tau) = \langle A(t+\tau) A(t) \rangle \quad (2.9)$$

si no existe correlación alguna entre ambas, lo cual ocurre cuando el valor de τ es superior al tiempo de fluctuación de la señal, entonces se verifica la ecuación (2.10).

$$c(\tau) = \langle A(t + \tau) \rangle \langle A(t) \rangle \quad (2.10)$$

Para el caso de dispersión de luz, el detector capta los fotones dispersados por la muestra, y la función de correlación de los fotones ($G_n(t)$) sería la que establece la relación entre el número de cuentas de fotones recibidos en un instante t ($n(t)$) y las cuentas en un instante $t+\tau$ ($n(t+\tau)$).

$$G_n(\tau) = \langle n(t + \tau) n(t) \rangle \quad (2.11)$$

y para trabajar en el dominio de las frecuencias con sus densidades espectrales bastaría con hacer su transformada de Fourier

$$I_n = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle n(t)n(t + \tau) \rangle e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (2.12)$$

Como ejemplo, se pueden exponer aquí dos casos muy típicos de funciones de autocorrelación encontrados en la determinación de medidas que interesan particularmente en este trabajo.

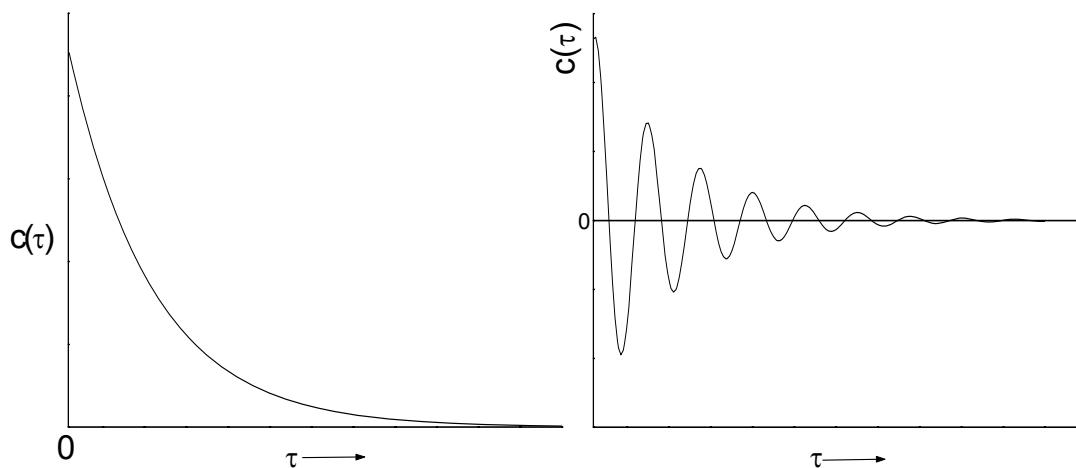


Figura 2.6. Funciones de autocorrelación de una solución de macromoléculas con movimiento browniano (izda.) y sometida a un campo eléctrico (dcha.) [Callejas Fernández, 1991].

Por un lado hay que destacar la exponencial decreciente, función de autocorrelación que se obtiene de la luz dispersada por una solución de macromoléculas sujetas a movimiento browniano (Fig. 2.6, izda.), y por otro la función coseno amortiguado con una exponencial decreciente (Fig. 2.6, dcha.), que resulta cuando la solución anterior se ve sometida a la acción de un campo eléctrico externo constante [Callejas Fernández, 1991].

El primer caso de función de autocorrelación presenta una exponencial cuyo factor de decrecimiento depende del coeficiente de difusión traslacional de las macromoléculas y por tanto se relaciona con su radio hidrodinámico. El ejemplo de gráfica mostrada presenta un comportamiento ideal por tratarse de una solución de macromoléculas.

Como norma general en suspensiones coloidales las funciones de autocorrelación serán parecidas a ésta, acercándose o alejándose del comportamiento modelo dependiendo de ciertas características de la dispersión como la polidispersidad, la esfericidad de partículas o si el movimiento es sólo difusivo. En cualquier caso, servirán para obtener el radio hidrodinámico o tamaño en suspensión de las partículas coloidales.

La función que se corresponde con un coseno amortiguado tiene un factor de amortiguamiento que depende de la velocidad que alcanza la macromolécula (o la partícula si se tratase de una suspensión coloidal) en el seno del campo eléctrico aplicado, el caso que se da al medir movilidad electroforética.

En los dispositivos basados en la técnica de dispersión de luz, se distinguen tres métodos de detección en función de la escala temporal donde tienen lugar las fluctuaciones de la señal.

La detección por filtrado es aquella en la que la luz dispersada por la muestra atraviesa un filtro, que puede ser una red de difracción para escalas de tiempo inferiores a 10^{-10} s, o un interferómetro de Fabry-Perot (10^{-10} s $<$ t $<$ 10^{-6} s), y finalmente alcanza el fotomultiplicador.

Los otros dos métodos se emplean cuando el tiempo característico de las fluctuaciones es superior a 10^{-6} s. El método homodino es el que utiliza la luz detectada directamente en el fotomultiplicador, que en este trabajo se utiliza para la determinación de tamaños de partícula en suspensión. Mientras que el heterodino es el que hace recibir al fotomultiplicador la luz dispersada y una parte de la no dispersada; se utiliza en el dispositivo de medida de movilidades electroforéticas.

En los casos homodino y heterodino, y bajo ciertas suposiciones, la salida de la señal del fotomultiplicador es proporcional al cuadrado del campo incidente (E), es decir, es directamente proporcional a la intensidad de luz (I) que recibe o, lo que es lo mismo, al número de fotones detectados por unidad de tiempo. El correlador del equipo de medición calcula entonces la función de autocorrelación de la intensidad

$$\langle n(t)n(t + \tau) \rangle = C \langle |E(t)|^2 |E(t + \tau)|^2 \rangle \quad (2.13)$$

C : constante de proporcionalidad

a continuación obtiene el *coeficiente de correlación* para la medida de que se trate, tanto de tamaño como de movilidad electroforética, el cual se corresponde con la ecuación (2.14), que depende de la función de autocorrelación de los fotones dispersados normalizada con el cuadrado de la densidad de fotones incidente (Ec. 2.15).

$$\text{Coef. Correlación: } \frac{\langle n(t)n(t + \tau) \rangle}{\langle n \rangle^2} - 1 \quad (2.14)$$

$$\langle n \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T n(t) dt \quad (2.15)$$

El procesador multicanal obtiene los coeficientes de correlación de un conjunto de periodos de muestreo de la señal. Cada muestreo se corresponde con un canal del procesador. Normalmente es suficiente utilizar 256 canales, pero se pueden realizar medidas con muestreos de hasta 1024 canales. Los tiempos de muestreo en el movimiento difusivo son $10^{-6} \text{ s} < t < 10^{-3} \text{ s}$, mientras en el movimiento bajo la acción de un campo eléctrico son $5 \cdot 10^{-4} \text{ s} < t < 10^{-1} \text{ s}$.

2.3.2. MOVILIDAD ELECTROFORÉTICA

La electroforesis de una suspensión coloidal es el fenómeno de migración de las partículas cuando sobre ellas se aplica un campo eléctrico, la medición de este fenómeno permite conocer el signo de la carga eléctrica superficial de las partículas así como su movilidad electroforética.

El dispositivo empleado en este trabajo mide la velocidad con la que se mueven las partículas tras aplicarle una diferencia de potencial; el valor de su movilidad electroforética se obtiene al dividir tal velocidad por la intensidad del campo eléctrico aplicado.

El dispositivo utilizado es el ZetaMaster suministrado por Malvern Instruments. Este equipo consta de dos unidades de medida, una de *Espectroscopía de Fotocorrelación* (Photo Correlation Spectroscopy: PCS) para medir tamaños de partícula y otra de *Medida de Movilidad Electroforética* basada en el análisis del desplazamiento Doppler en frecuencia de la luz dispersada por la muestra. Aunque ambas unidades están integradas en el mismo equipo, funcionan de forma independiente y tienen sólo en común el fotomultiplicador y el correlador que envían los datos a un mismo PC para ser procesados.

Para medir movilidad, la suspensión debe introducirse en un capilar dentro de una cavidad conocida como célula de electroforesis (Fig. 2.7).

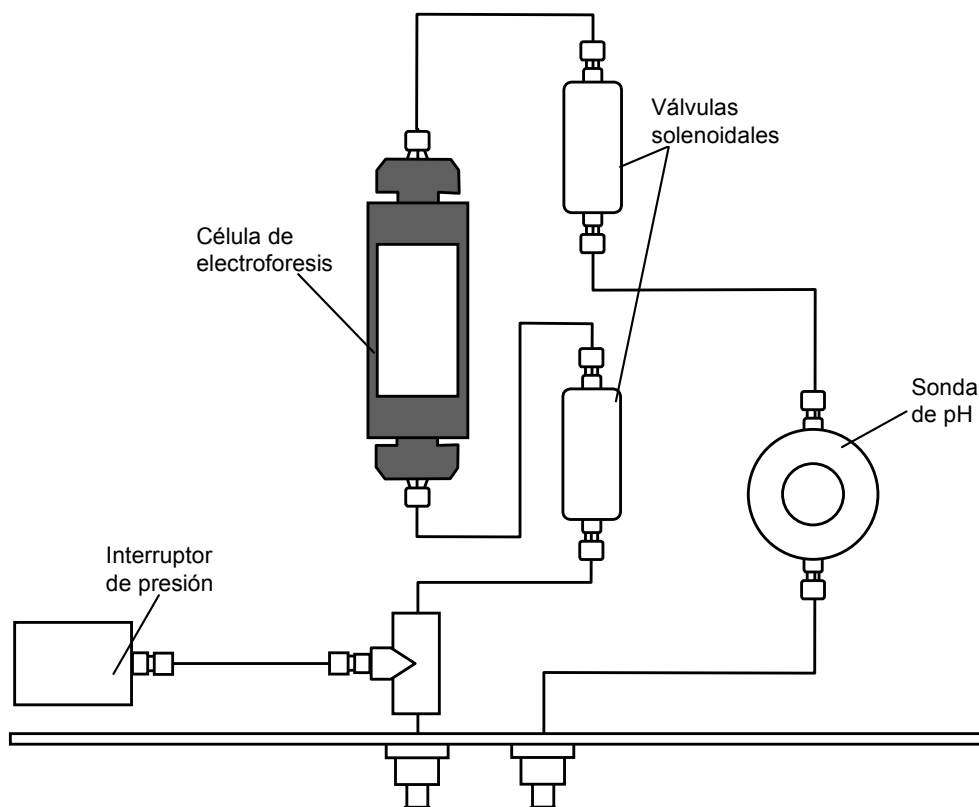


Figura 2.7. Recorrido de la muestra en el interior de la unidad de medida de electroforesis del dispositivo ZetaMaster [Malvern Instruments, 1993].

La unidad óptica empleada para realizar las medidas de movilidad [Malvern Instruments, 1993] tiene un láser He-Ne de 2 mW de potencia y 663 nm de longitud de onda. La luz que emite se desdobra en dos haces que se enfocan en el nivel estacionario de la célula de medida (Fig. 2.8), generándose así un patrón de interferencias. Uno de los haces se conoce como haz de referencia y está alineado con el conjunto receptor, y el otro pasa a través de la muestra saliendo parcialmente dispersado.

Tanto el haz de referencia como el haz de luz dispersada por la muestra son recogidos en un fotomultiplicador (Fig. 2.8), que amplifica la señal y la envía a un correlador donde se determina su intensidad (cuentas por segundo) y se construye la función de autocorrelación de la luz dispersada. Esta función es analizada posteriormente con el software adecuado para poder analizar el movimiento de las partículas y con él su movilidad electroforética.

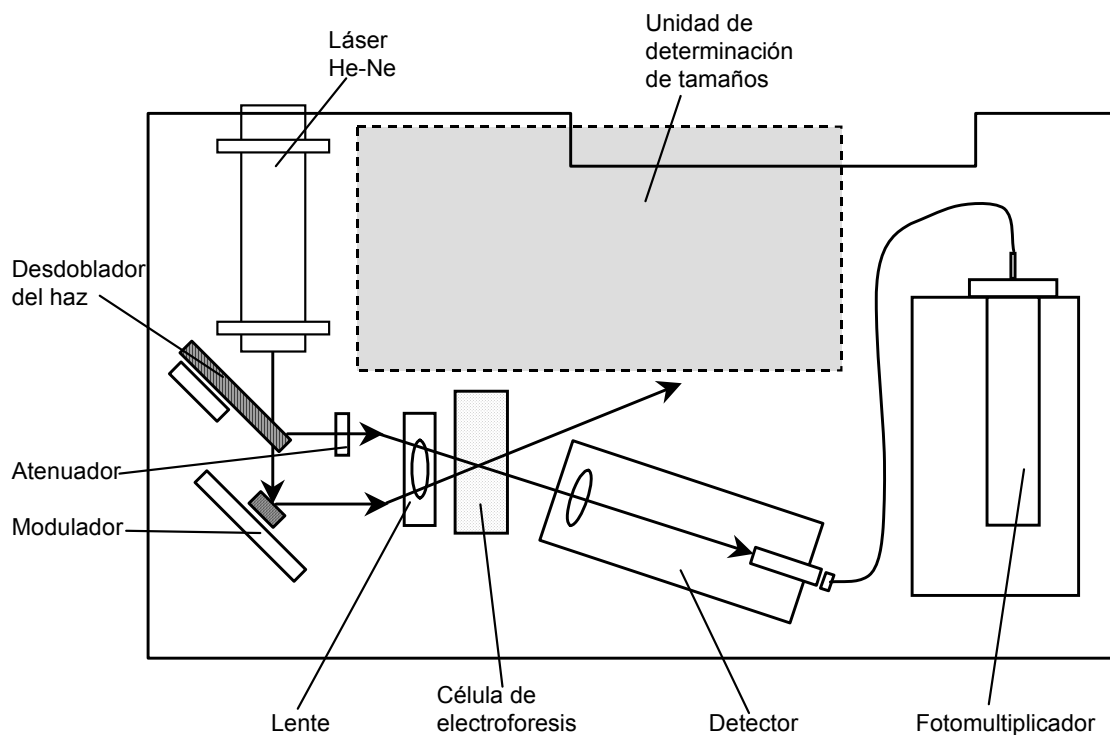


Figura 2.8. Esquema del sistema óptico de la unidad de medida de electroforesis del dispositivo ZetaMaster (Malvern Instruments).

El movimiento de las partículas en suspensión puede ser de tipo browniano (puramente difusivo) o forzado por la acción de un campo eléctrico. En este segundo caso, el equipo aplica una diferencia de potencial a la célula de electroforesis. Se puede dar un problema de calentamiento de la muestra debido al campo eléctrico aplicado, además de la polarización de los electrodos de la célula; inconveniente que se deja notar tanto más cuanto mayor es la conductividad de la muestra. El dispositivo resuelve estos inconvenientes aplicando el campo eléctrico sobre las muestras a cortos intervalos de tiempo cambiando su signo con una determinada frecuencia (2 Hz).

Adicionalmente, la aplicación del voltaje sobre la muestra provoca el desplazamiento de los iones del electrolito, originándose de este modo un flujo de electrolito hacia las paredes de la célula que, al estar cerrada, produce una diferencia de presión dentro de la misma. Esta diferencia de presión provoca un flujo de electrolito en el centro de la célula y en sentido contrario al anterior que tiende a contrarrestarlo. Este fenómeno, que se da durante los primeros instantes de la aplicación del campo eléctrico, se conoce como electro-ósmosis.

Para evitar la detección de movilidades debidas a la electro-ósmosis y determinar las movilidades provocadas sólo por la carga eléctrica de las partículas, conviene realizar las mediciones en la región donde ambos flujos se cancelen, es decir, donde se alcanza el nivel estacionario. En la región estacionaria es donde mide la unidad de movilidades del ZetaMaster.

La célula de medida (Fig. 2.9) contiene la muestra en un capilar de cuarzo de sección 5x2 mm, dicha sección ha de ser suficientemente grande como para poder localizar la región estacionaria y suficientemente pequeña como para que no se produzca un aumento de la corriente necesaria para mantener una diferencia de potencial elevada.

La longitud del capilar es de 5 cm, lo que permite una fácil termostatación de las muestras al presentar una gran área superficial en contacto con la base de la célula. Un sensor situado en la base de la célula de electroforesis mide su temperatura que puede controlarse haciendo circular alrededor de la muestra un baño termostaticado.

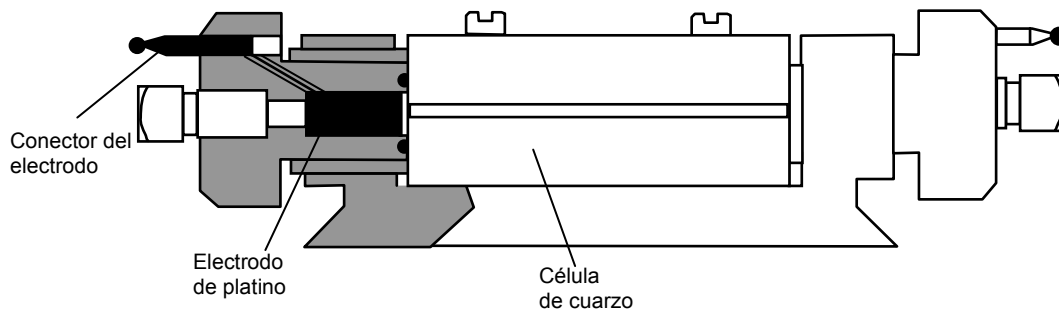


Figura 2.9. Esquema de la célula de electroforesis.

En el caso que nos ocupa, el comportamiento de las mediciones de movilidad no se vio afectado por diferencias sustanciales de temperatura, y en general ninguna propiedad de carácter coloidal. De hecho se hicieron diversas pruebas de medidas de tamaño y movilidad electroforética a 10, 25 y 45 °C. Estas son temperaturas a las que las suspensiones pueden verse sometidas en condiciones reales de trabajo en el momento de su aplicación a procesos de fotocatalisis en las plantas solares de tratamiento en el lugar donde se encuentran instaladas. No se observó ningún cambio en los resultados obtenidos, por lo que no parece oportuno presentar resultados de este tipo, tan sólo descartar la necesidad de termostatar las suspensiones.

En los extremos de la célula se hallan dos electrodos de platino; su sección es superior a la del capilar para poder maximizar el gradiente de potencial en el volumen de medida y minimizar las pérdidas de voltaje. La resistencia de los electrodos es mucho menor que la del capilar, produciéndose así una mayor diferencia de potencial en la célula.

Cuando se produce el cruce entre los haces de referencia y el dispersado, en el volumen de prueba de la célula, se forman unas bandas de interferencia de distinta intensidad y paralelas a la bisectriz del ángulo que forman los haces, siendo además líneas de fase constante. Los electrodos de la célula se hallan dispuestos de modo que crean un campo eléctrico cuya dirección es perpendicular a la bisectriz del ángulo de cruce de los haces, lo cual produce el movimiento de partículas en dirección perpendicular a las bandas de interferencia.

Por todo ello, las partículas al moverse a través del volumen de prueba se ven iluminadas dependiendo de su velocidad entre las franjas de interferencias. El espaciado entre tales franjas es función de la longitud de onda del láser y del ángulo con el que se cruzan los haces.

Para medir tanto el signo como la magnitud de la movilidad el equipo aplica una pequeña modulación a uno de los haces. De este modo se produce un pequeño desplazamiento en su frecuencia y el consecuente movimiento del patrón de interferencias paralelo al eje de medida, es decir, se produce efecto Doppler de la luz con un desplazamiento en frecuencia igual a la del modulador (125 - 1000 Hz).

Si durante ese proceso existen en la muestra partículas de carga nula, éstas no se mueven por efecto del campo eléctrico y dispersan la luz con una componente Doppler igual a la frecuencia de modulación. Las partículas cuya carga les obligue a moverse en el mismo sentido que las franjas, producirán un desplazamiento Doppler de frecuencia inferior a la de modulación y las que tengan carga de signo contrario darán lugar a una frecuencia mayor.

Las señales emitidas por el volumen de prueba y recogidas en el receptor son enviadas al fotomultiplicador y finalmente al correlador digital, que mide la intensidad o el número de cuentas por segundo.

Posteriormente, el correlador y el PC analizan la función de autocorrelación entre los haces de referencia y dispersado para obtener el espectro del movimiento de la partícula. La función de autocorrelación en cuestión viene dada por la ecuación (2.16).

$$\langle n(t)n(t + \tau) \rangle = C \langle |E(t)|^2 |E(t + \tau)|^2 \rangle \quad (2.16)$$

siendo C una constante de proporcionalidad y E(t) el campo aplicado.

Si se realizan una serie de suposiciones y simplificaciones, considerando un caso de movimiento de partículas con velocidad constante en el seno de un campo eléctrico externo, se obtiene que la función de autocorrelación depende un término tipo coseno amortiguado como aparece en la ecuación (2.17).

$$\langle n(t)n(t + \tau) \rangle = C \left(\langle |E_0(t)|^2 \rangle^2 + 2 \langle |E_0(t)|^2 \rangle \langle N \rangle \exp(-q^2Dt) \cos(\vec{q} \cdot \vec{v}t) \right) \quad (2.17)$$

donde: C es una constante de proporcionalidad.
E₀ es el módulo del campo eléctrico externo incidente.

$\langle N \rangle$ es el promedio del número de cuentas en el detector.

q es el módulo de la diferencia entre el vector de onda del haz incidente y el del haz dispersado.

v es el módulo de la velocidad de la partícula

D es el coeficiente de difusión traslacional de la partícula.

Dicha función es una onda coseno amortiguada cuya periodicidad da información sobre la distribución de velocidad y el término de amortiguación (exponencial decreciente) se ve afectado por el coeficiente de difusión traslacional de la partícula (D), entre otros parámetros.

El análisis de las funciones de autocorrelación lo realiza el software del equipo mediante un procedimiento de ajuste de polinomios, obteniéndose una función cuya normalización y transformada de Fourier pasa del dominio tiempo al de frecuencias. De este modo se obtiene el espectro de frecuencias emitido por la muestra, el cual permite obtener la movilidad electroforética (μ_e , en unidades de $m^2/V \cdot s$) de la suspensión haciendo uso de las ecuaciones y parámetros ópticos y eléctricos adecuados.

2.3.3. TAMAÑO MEDIO

El dispositivo de medida utilizado es, como se ha mencionado con anterioridad, el ZetaMaster de Malvern Instruments (Reino Unido). La parte de determinación de tamaños de partícula es una unidad de espectroscopía de fotocorrelación y queda esquematizada en la figura 2.10.

Consta de una fuente de luz láser, que consiste en un diodo láser de 4 mW de potencia y 670 nm de longitud de onda. Para medir el tamaño medio de las partículas de una suspensión, ésta debe introducirse en una célula transparente situada sobre un soporte. Sobre ella se hace incidir el haz láser y la luz dispersada por la muestra a 90° respecto al haz incidente se hace pasar a través de un diafragma que controla la intensidad de luz de entrada al detector, a continuación pasa al fotomultiplicador (Fig. 2.10). Las señales así obtenidas son evaluadas por el correlador y el PC acoplados al equipo, del mismo modo que la unidad de movilidad electroforética.

Las partículas de una suspensión coloidal se encuentran en continuo movimiento browniano si sobre ellas no actúa ningún campo externo. Cuando sobre ellas incide un haz de luz, se produce una dispersión de la luz que varía con el tiempo debido a dicho movimiento. El análisis de las fluctuaciones de la luz dispersada por la muestra en relación con el haz incidente permite determinar la distribución de tamaños de partícula que hay en la suspensión. En este caso, el fotomultiplicador recibe directamente la luz dispersada (método homodino).

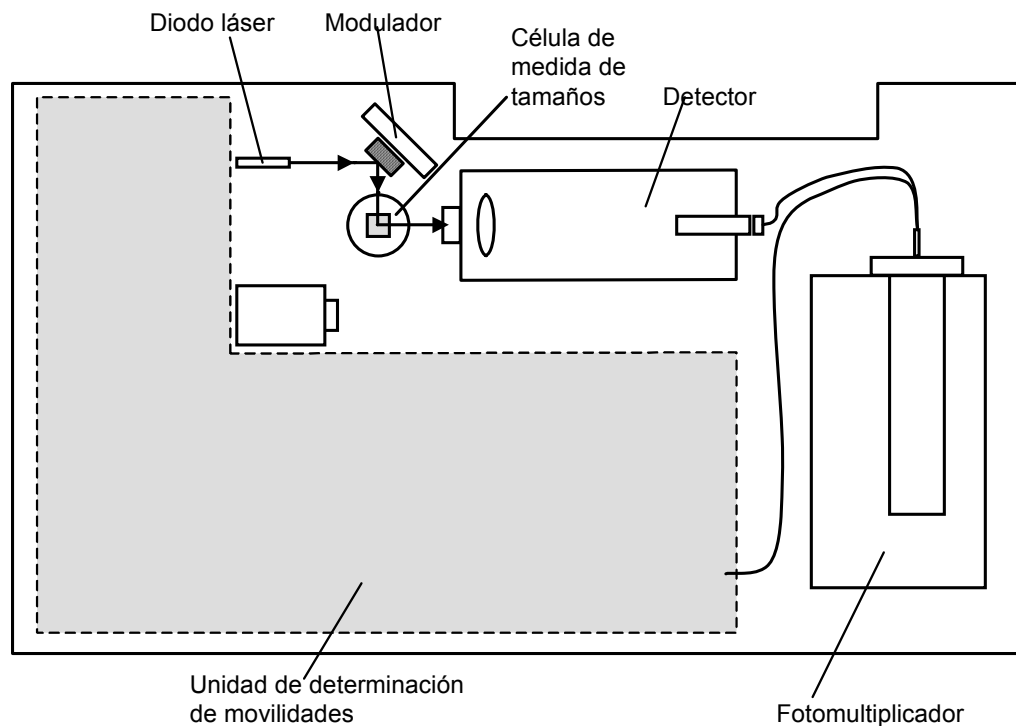


Figura 2.10. Esquema del sistema óptico de la unidad de medida de tamaños del dispositivo ZetaMaster.

La función de autocorrelación en este proceso se simboliza como I_2 . Teniendo en cuenta la difusión de partículas monodispersas esféricas, la función de autocorrelación de la intensidad dispersada presenta la siguiente forma:

$$I_2(\vec{q}, \tau) = A(1 + \exp(-2Dq^2\tau)) \quad (2.18)$$

siendo A una constante de proporcionalidad, τ el tiempo de correlación, \vec{q} la diferencia entre el vector de onda del haz incidente y el del haz dispersado formando con el anterior un determinado ángulo θ , y D es el coeficiente de difusión traslacional de la partícula, que

para partículas esféricas tiene un valor $D=K_B T/6\pi\eta a$, siendo T la temperatura, η la viscosidad del medio, a el radio de la partícula y K_B la constante de Boltzmann.

Posteriormente, con la información procedente del muestreo, el PC realiza un ajuste polinómico del logaritmo de la función de autocorrelación normalizada, de donde se obtienen los valores de dos parámetros relacionados respectivamente con el coeficiente de difusión de las partículas y con la polidispersidad de la suspensión.

2.3.4. ESPECTROFOTÓMETRO

Para medidas de absorbancia se utiliza un espectrofotómetro de luz ultravioleta y visible (UV/VIS) UNICAM UV-2. Es un equipo de doble haz que permite hacer medidas de una muestra y una referencia de forma simultánea. Está equipado con dos lámparas, una de Deuterio (UV) y otra de Wolframio (VIS). El cambio de lámpara se produce a los 325 nm y el paso de longitud de onda es de 2 nm. Su rango de trabajo es de 190 nm a 1.092 nm.

Las medidas se hacen poniendo un volumen de muestra (3 mL) en una cubeta de 1 cm de paso de luz. Si las medidas se realizan en el espectro UV la cubeta empleada es de cuarzo y si se llevan a cabo en el visible es de polipropileno transparente.

Las rectas de calibrado realizadas en esta memoria se han hecho midiendo con este espectrofotómetro la absorbancia de suspensiones de partículas o disoluciones de reactivos químicos y basándonos en la sencilla relación de proporcionalidad que hay entre absorbancia y concentración de una sustancia que absorbe luz a una longitud de onda fija.

Según la ley de Lambert-Beer, la intensidad transmitida a través de una disolución se relaciona con la concentración de sustancia que absorbe luz mediante la ecuación (2.19).

$$I_t = I_0 e^{-\alpha C l} \quad (2.19)$$

donde I_t e I_0 son las intensidades transmitida e incidente respectivamente, C la concentración de la sustancia absorbente de radiación, l la longitud de la célula de medida y α el coeficiente de absorción a una determinada longitud de onda del sistema analizado.

Teniendo en cuenta que la absorbancia (Abs.) es el logaritmo de la relación entre I_t e I_0 ($Abs. = -\log(I_t/I_0)$) se obtiene que la ley de Lambert-Beer adquiere la siguiente forma (Ec. 2.20), siendo ϵ el coeficiente molar de absorción, para una disolución homogénea, o coeficiente de extinción de la sustancia si se aplica esta ecuación como aproximación para suspensiones diluidas.

$$Abs. = \epsilon C l; \quad \epsilon = \frac{\alpha}{\ln 10} \quad (2.20)$$

De este modo, se encuentra una relación de linealidad entre absorbancia y concentración. A concentraciones demasiado elevadas esta relación presenta desviaciones de la linealidad.

2.3.5. CARBONO ORGÁNICO TOTAL

Para la determinación del grado de mineralización de un contaminante a lo largo de los experimentos de fotocátalisis se mide el *Carbono Orgánico Total* (COT), que es una medida indirecta del contenido total (en mg/L) de compuestos orgánicos de la muestra. Para ello se ha utilizado un analizador de COT Heraeus-Foss Electric, modelo LiquidTOC-2001.

Este equipo utiliza la oxidación química del carbono a CO_2 por vía húmeda con cuantificación mediante un detector de infrarrojos (IR). El funcionamiento del analizador es automático, permitiendo analizar tres parámetros, Carbono Total (CT), Carbono Inorgánico Total (CIT) y Carbono Orgánico Total (COT). Está conectado a un PC que controla todas sus funciones. Entre otras permite realizar calibraciones a diferentes rangos de medida y usar blancos de referencia.

Las muestras de suspensión procedentes del ensayo de fotocátalisis contienen normalmente agua, TiO_2 , uno o varios compuestos orgánicos e iones inorgánicos procedentes de la degradación fotocatalítica del contaminante. Éstas deben ser inyectadas directamente en el analizador de COT procedentes del experimento sin tratamiento previo.

Para la determinación del carbono inorgánico total (CIT), el equipo añade ácido ortofosfórico al 10% v/v que transforma todo el contenido de CIT de la muestra en CO₂. La muestra en estas condiciones se somete a un proceso de purga con O₂ ultrapuro (99.999 %) y el CO₂ es arrastrado fuera de la muestra hasta el detector IR.

El CO₂ así generado procede de los iones carbonato y bicarbonato que puede haber en el agua y su cantidad total es cuantificada por el detector haciendo uso de los calibrados de disolución patrón (Carbonato/Bicarbonato) que el equipo previamente ha tratado igual que la muestra y que el PC tiene memorizadas. Sin embargo, la determinación del CIT en el caso que nos ocupa no interesa, tan sólo la retirada del carbono inorgánico previa a la cuantificación del contenido de carbono orgánico.

Una vez extraído el carbono inorgánico de la muestra, el equipo inyecta sodiopersulfato (1.5 M) y lo introduce en un reactor ubicado en torno a una lámpara ultravioleta ($\lambda = 254$ nm). Aquí la muestra se oxida completamente y todo el carbono orgánico se convierte en CO₂ que nuevamente es purgado con O₂ y arrastrado hasta el detector IR (Fig. 2.11). La señal que el detector emite es un pico de voltaje cuya área es proporcional a la cantidad de carbono orgánico de la muestra. El PC, haciendo uso de las rectas de calibrado, calcula la cantidad de COT en mg/L que contienen las muestras.

Cuando el análisis ha finalizado, el equipo usa un flujo de agua ultrapura para arrastrar todos los residuos generados en el proceso de análisis. Una vez terminado este procedimiento, el dispositivo está preparado para recibir una nueva muestra. El proceso completo de una muestra suele tardar unos 10 minutos.

Es importante destacar que para llevar a cabo este tipo de análisis no se retira el TiO₂ de las muestras, ya que este fotocatalizador tiene un efecto acelerador durante las reacciones de oxidación que tienen lugar dentro del reactor de UV (con persulfato) del equipo. Este hecho ayuda a realizar una mejor cuantificación en los análisis y alarga la vida de la lámpara de UV [Malato, 1997; Matthews y col., 1990; SGE Scientific, 1993].

El calibrado de COT se ha realizado con disoluciones patrón de Ftalato ácido de Potasio (KHP de MERCK, 47% de COT) en agua ultrapura en los distintos rangos de medida del equipo.

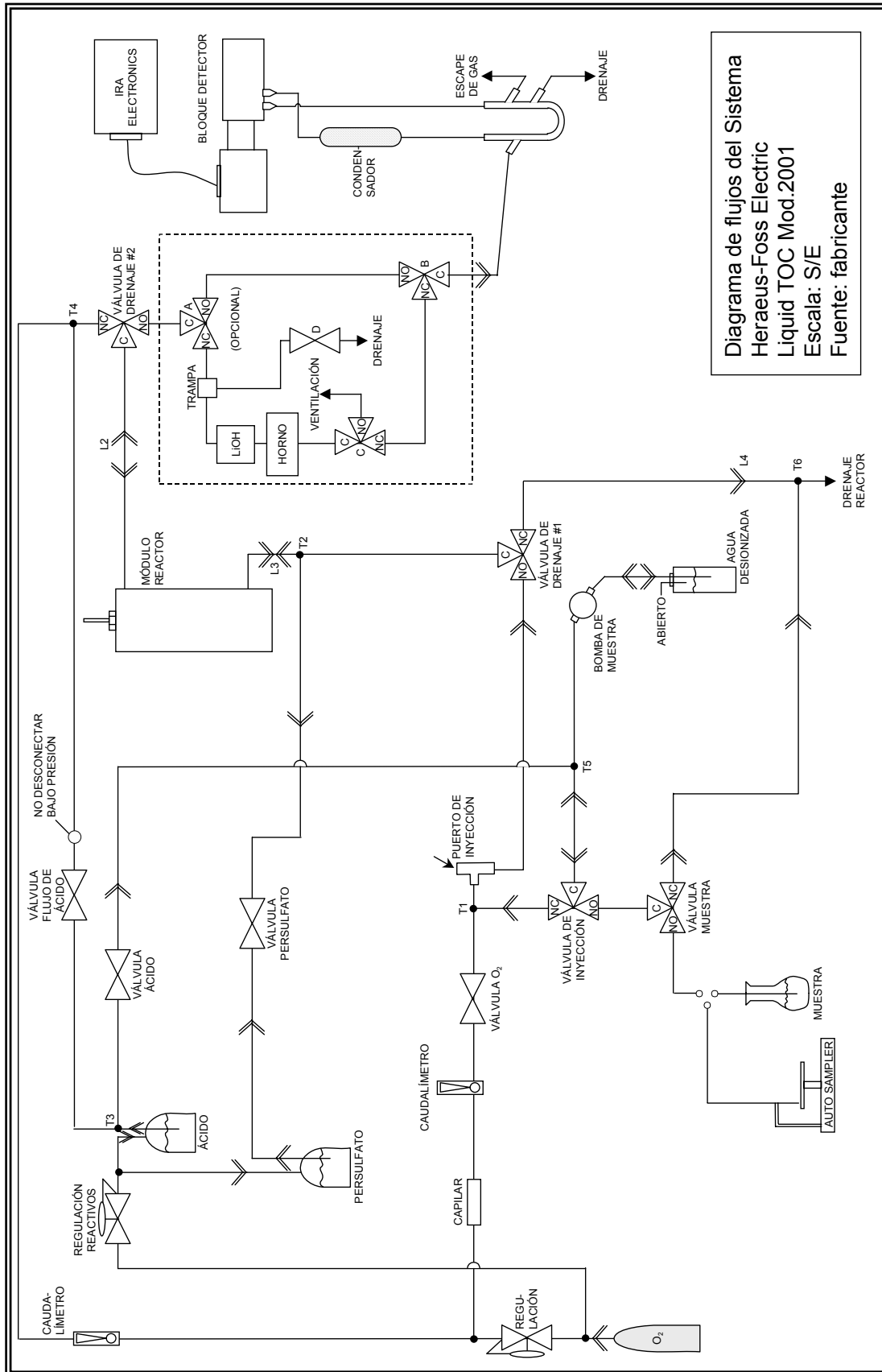


Figura 2.11. Esquema de funcionamiento interno del Detector de Carbono Orgánico Total [SGE Scientific, 1993].

En la realización de las medidas de COT de este trabajo se han utilizado los rangos de medida de 0-10 mg/L y 0-100 mg/L. Las muestras se han inyectado sin diluir, directamente de los ensayos de fotocátalisis. En todo momento se ha realizado para cada muestra entre 3 y 10 medidas por resultado presentado, siendo esa cantidad de mediciones discriminada por el error del detector y estadístico. En todo caso se exigió un error inferior al 5% de la cantidad medida.

El buen uso de los rangos de medida quedó asegurado porque en el diseño de cada experiencia de fotodegradación de un contaminante orgánico se calcularon las concentraciones esperadas de COT, de modo que no se dieron problemas de resultados falseados por estar fuera del rango calibrado.

Adicionalmente, para confirmar el funcionamiento óptimo del equipo y su correcta calibración, se analizaron algunas concentraciones del patrón de calibrado correspondiente antes, durante y después de toda la serie de medidas de cada experimento de fotocátalisis y se realizaron blancos de referencia con el agua de ensayo.

2.3.6. CONTAMINANTES ORGÁNICOS

Para evaluar la degradación de un contaminante orgánico durante los procesos de fotocátalisis se utiliza la Cromatografía Líquida de Alta Resolución con Detector Ultravioleta (HPLC-UV). Esta tecnología es ampliamente utilizada en gran diversidad de áreas de investigación así como en la industria, por su alta capacidad para separar y cuantificar moléculas orgánicas no volátiles y termolábiles en una disolución.

El equipo utilizado es el cromatógrafo HPLC de Hewlett-Packard, serie 1050 y va conectado a un PC que mediante el software adecuado controla el dispositivo y procesa los datos. Está compuesto de los siguientes módulos (Fig. 2.12):

- Bomba de alta presión para la dosificación de 4 disolventes diferentes con un sistema de válvula proporcional que realiza la mezcla a baja presión.
- Sistema de desgasificación de cuatro disolventes mediante purga con Helio.
- Sistema de inyección de muestra compuesto de válvula con lazo de inyección de 20 μm (Rheodyne mod. 7125) y horno termostatizador de columnas.

- Columna con relleno en fase reversa C-18 (Merck, LiChroCART RP-18, relleno de 5 μm , D.I. de 4 mm y longitud de 125 mm)
- Detector de longitud de onda variable de 190 a 600 nm con célula de 10 mm de paso de luz.

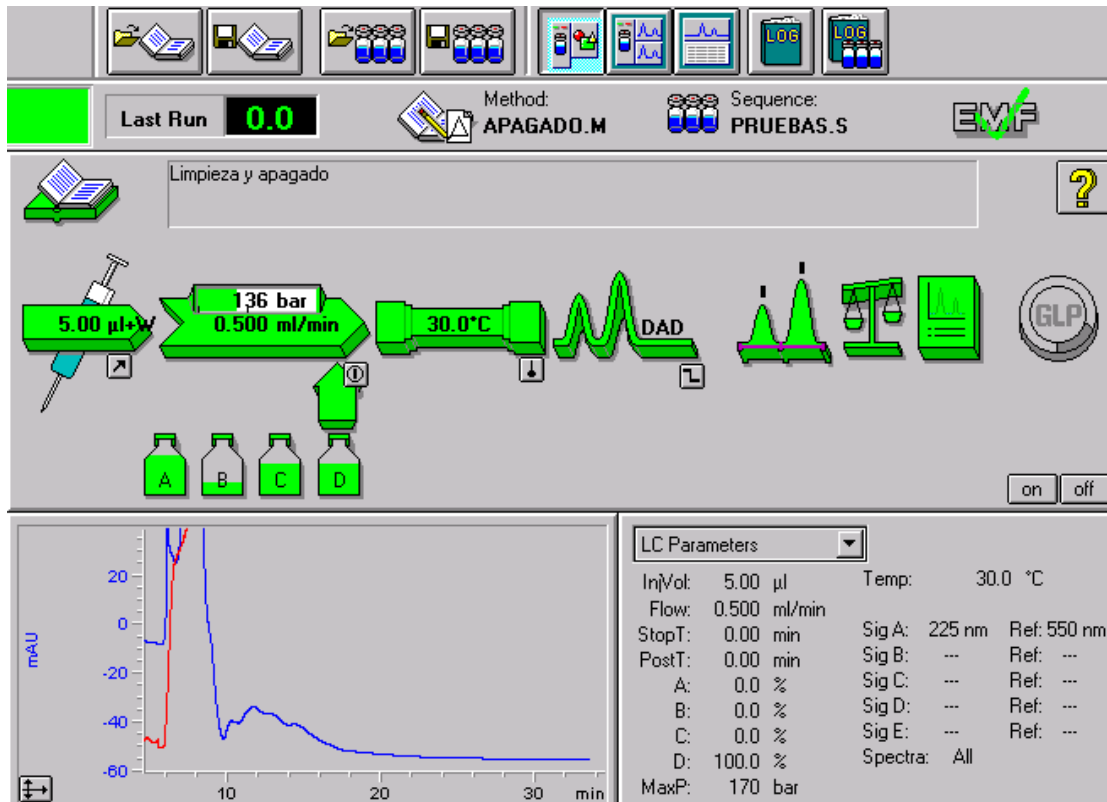


Figura 2.12. Esquema de funcionamiento de los componentes del equipo HPLC.

Un equipo basado en esta tecnología utiliza una fase móvil que bombea a alta presión a través de una pequeña columna que contiene una fase estacionaria. En nuestro caso, el equipo de HPLC utiliza cromatografía en fase inversa; es la que presenta la fase estacionaria menos polar que la fase móvil. Así, los compuestos a detectar o solutos más polares eluyen primero y la retención de soluto aumenta a medida que crece la polaridad de la fase móvil.

El dispositivo puede trabajar con flujo variable, las condiciones de flujo y el eluyente empleado dependen del método de análisis utilizado para un determinado compuesto. El método elegido para una muestra depende de la polaridad, la naturaleza iónica y tamaño del soluto y supone conocer una serie de parámetros asociados al mismo: composición

de la fase móvil, flujo y presión de la bomba, tiempo de retención, longitud de onda de absorción, calibrado y rango de concentración.

Fijados todos los parámetros anteriores, y utilizando Helio para desgasificar los líquidos de la fase móvil, la bomba del dispositivo y la columna hacen pasar un flujo, con el compuesto ya separado, a través de un detector UV que genera un espectro de absorción con un tiempo de retención específico del compuesto a detectar y cuantificar. Para dicho tiempo de retención, del detector observará un pico espectral de absorción cuya área es proporcional a la cantidad de compuesto analizado en la muestra. El software que controla el equipo calcula las integrales de los picos, lo que permite calcular concentraciones si se conocen previamente las áreas de los patrones.

Las mediciones en el equipo de HPLC se realizaron tras las siguientes operaciones de preparación:

- Purga de todos los canales que se van a utilizar.
- Limpieza de la columna con un flujo de Acetonitrilo puro.
- Encendido de la lámpara UV hasta que su señal sea estable.
- Selección de la fase móvil del método de análisis que se va emplear, conviene esperar que la columna se estabilice con esta fase (20 minutos).
- Cargar el método de análisis (software), lo que supone la selección de una longitud de onda y un flujo específico de la bomba.

A continuación, se procede a la medición, empezando por las muestras más diluidas y terminando la serie de medidas por las más concentradas, para evitar contaminaciones en el sistema de inyección. La introducción de las muestras en el equipo se hace inyectándolas con una jeringa de 100 μL a través del sistema de válvulas diseñado para evitar entradas involuntarias de aire y para que la inyección sea rápida y precisa. Esta jeringa se limpia con metanol después de cada muestra. Es importante remarcar que el lazo de inyección es de 20 μL , e inyectando 100 μL se garantiza su llenado total, siendo vertidos los otros 80 μL fuera del equipo.

Este equipo se ha utilizado para determinar la concentración de Imidacloprid en disolución que existe durante una serie de experimentos realizados para estudiar el efecto del tamaño de partícula y del camino óptico del reactor tubular en su degradación mediante fotocátalisis solar (Capítulo 6). En este caso concreto, las condiciones cromatográficas son: fase móvil de agua ultrapura a pH3/acetonitrilo al 75%/25%, el flujo

de 0.5 mL/min y la longitud de onda de 270 nm. El tiempo de retención de Imidacloprid en estas condiciones es de 7.48 minutos (Fig. 2.13).

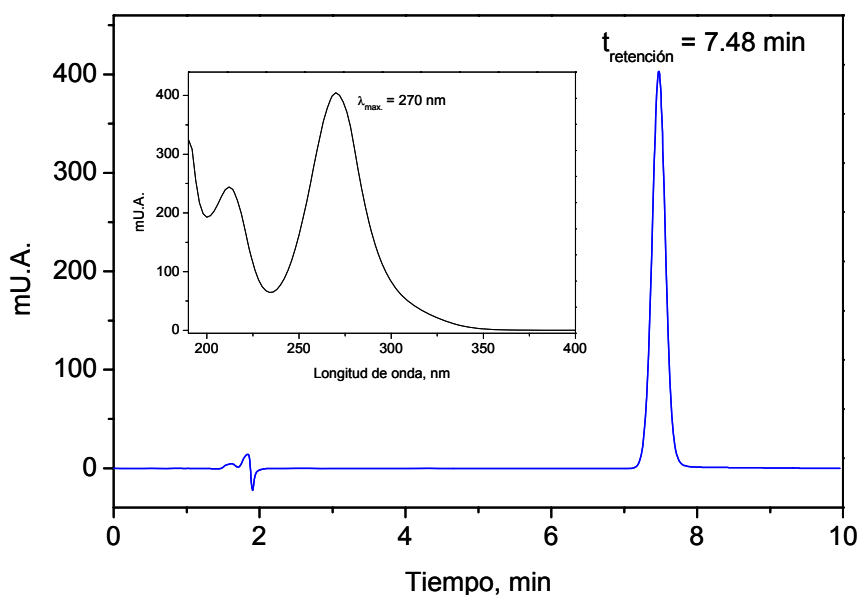


Figura 2.13. Cromatograma de análisis de Imidacloprid (HPLC) y espectro de absorción del Imidacloprid (figura interior).

El procedimiento de preparación de las muestras es el siguiente. Cada muestra procedente del ensayo de fotocatalisis se diluye 1:1 con acetonitrilo. Así las inyecciones de muestra se asemejan a la fase móvil y no desestabilizan el sistema. Luego se filtra un pequeño volumen (pocos mL) con ayuda de una jeringa y un filtro de 0,22 μm de tamaño de poro de Millipore previamente lavado con acetonitrilo.

Esta forma de tratar las muestras de fotocatalisis tiene la ventaja de que como contienen dióxido de titanio, al diluir con un disolvente orgánico se garantiza la desorción de los compuestos que hayan podido adsorberse en la superficie del catalizador. De esta forma, la medida de la concentración de compuesto es más correcta que si quedara una parte del mismo sobre la superficie del catalizador, que es retenido en el filtro.

El calibrado se realiza preparando una disolución patrón con Imidacloprid de calidad analítica (Riedel) en agua ultrapura de 1000 mg/L y realizando diluciones para poder trabajar en el intervalo de concentraciones deseado. Como la concentración inicial de Imidacloprid en los experimentos es siempre de unos 50 mg/L, la recta de calibrado empleada va desde 0 hasta 50 mg/L.

Con este método de análisis, la concentración de Imidacloprid puede ser cuantificada con una confianza total de hasta 0.5 mg/L (límite de cuantificación, LOQ) y su presencia puede detectarse a concentraciones por encima de 0.04 mg/L (límite de detección del dispositivo, LOD).

Durante cada serie de mediciones de muestra se realiza la medida de un punto de la recta de calibrado del patrón para verificar el perfecto funcionamiento del dispositivo. Otra forma de controlar la calidad del equipo es realizar una medición con agua ultrapura y ver que no aparece ningún pico y por tanto se garantiza la ausencia de otros compuestos que puedan distorsionar la medida.

2.3.7. CROMATOGRAFÍA IÓNICA

Durante los experimentos de degradación fotocatalítica de una molécula orgánica compleja se producen una serie de intermediarios o compuestos orgánicos menos complejos resultantes de la oxidación. Éstos, al final del proceso de mineralización (si son realmente degradables), dan lugar a productos químicos tan simples como CO₂, H₂O e iones inorgánicos. En esta memoria se han utilizado contaminantes orgánicos clorados (Imidacloprid y Tetracloroetileno) que al final de su degradación generan cierta cantidad de iones cloruro, aunque con el Imidacloprid también se generan iones nitrato y nitrito. Por ello, el seguimiento de la concentración de tales iones durante todo el proceso de degradación se convierte en un parámetro adicional de control del proceso.

Para su determinación se ha utilizado un Cromatógrafo Iónico DIONEX-120. Consta de una columna de aniones IonPAC AS14 de 4 mm de diámetro y 250 mm de largo, una precolumna IonPAC AG14 de 4mm y una supresora iónica de conductividad de membrana ASRS-Ultra de mm. El volumen del lazo de inyección es de 100 µL y el caudal de 1.2 mL/min. Este dispositivo está conectado a un integrador electrónico (Hewlett Packard 3396 series II) para evaluar los resultados.

Este analizador de iones funciona con una columna de intercambio iónico (basada en el equilibrio de intercambio de iones entre iones del mismo signo que se hallan en una disolución o en una fase estacionaria) que utiliza una elevada concentración de electrolito para eluir los iones analizados en un tiempo moderado y un detector de conductividad.

La detección por conductividad supone un serio problema para la cuantificación porque la conductividad de la fase móvil (disolución de electrolitos muy concentrada) enmascara la del analito a determinar.

Por esta razón, el dispositivo está provisto de una columna supresora situada tras la de intercambio que transforma los iones de la fase móvil en especies moleculares poco ionizadas sin alterar los iones objeto de análisis. La columna supresora se regenera continuamente y de forma automática por el método de reciclado de auto-supresión (“Autosuppression Recycle Mode”, Fig. 2.14) para el que está diseñada en este equipo.

La fase móvil es 3.5 mM de Na_2CO_3 y 1 mM de NaHCO_3 , se prepara con agua ultrapura a partir de disoluciones madre de Na_2CO_3 0.5 M, y de NaHCO_3 0.5 M. Las disoluciones patrón, realizadas entre concentraciones de 0.5 y 50 mg/L para los iones a analizar (Cl^- , NO_2^- , NO_3^-), se usan para la realización de las rectas de calibrado. La determinación de la concentración de iones, a partir de las áreas de pico dadas por el integrador en los distintos tiempos de retención (Fig. 2.15), se hace mediante comparación entra la señal de una muestra con la recta de calibrado.

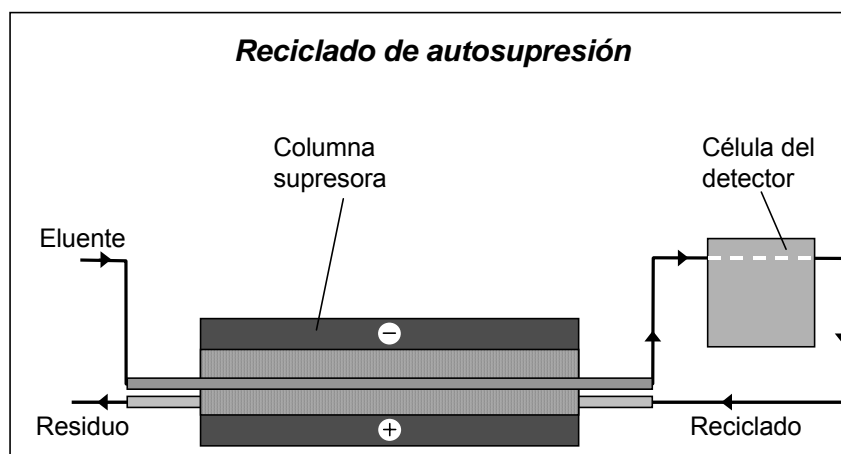


Figura 2.14. Funcionamiento de supresión de conductividad.

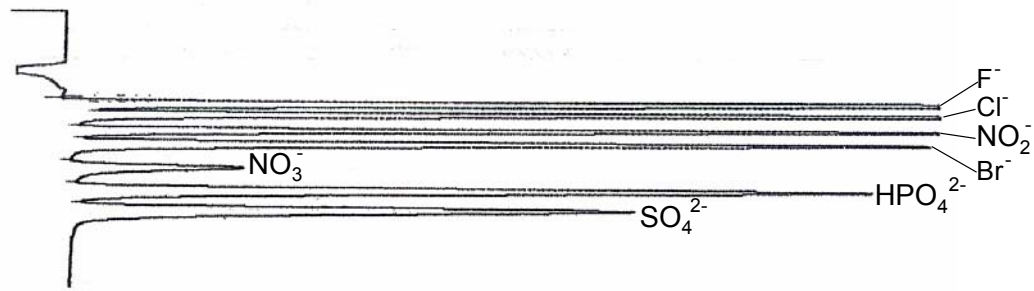


Figura 2.15. Cromatograma de agua con distintos aniones inorgánicos.

En condiciones estándar de funcionamiento, el cromatógrafo de iones utiliza un caudal de 1.2 mL/min y la inertización de la atmósfera de la fase móvil se lleva a cabo con Nitrógeno. Las muestras, antes de inyectarlas, han de ser filtradas por un diámetro de poro de 0.22 μm . Pevio a la medición, se ha comprobado el buen funcionamiento del equipo inyectando agua ultrapura y verificando la ausencia de picos característicos de los distintos aniones que puedan existir.

Durante cada serie de medidas de un experimento de fotocatalísis se realiza la medida de un blanco de la misma agua con la que se lleva a cabo el experimento. De este modo, se puede determinar la cantidad inicial de iones cloruro u otros que habrán de restarse a los resultados sucesivos de esos aniones para conocer las cantidades realmente generadas durante el proceso fotocatalítico.

2.4. INSTALACIONES DE FOTOCATÁLISIS SOLAR

Los procesos de fotocatalisis heterogénea mediante TiO_2 utilizan radiación de longitud de onda inferior a 387 nm, que es la correspondiente a la energía de ancho de banda del semiconductor ($E_G = 3.2 \text{ eV}$). Tras la absorción de luz suficientemente energética ($E > h\nu$) se generan pares electrón-hueco (e^-_{BC}/h^+_{BV}) situados en las bandas de conducción y de valencia respectivamente. Ambas especies se pueden recombinar o difundir rápidamente hacia la superficie del catalizador. En presencia de un medio acuoso y oxígeno, los huecos de la banda de valencia dan lugar a la generación de radicales hidroxilo (OH^*) que son los principales responsables de la oxidación de contaminantes orgánicos mediante la ruptura de sus enlaces. Los factores que afectan a la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 así como las principales reacciones responsables de este proceso son detallados en el epígrafe 6.2.3 del capítulo 6 (“Aplicaciones a procesos de fotocatalisis solar”).

Evidentemente, al tratarse de una reacción fotocatalítica que se puede llevar a cabo con radiación solar, es necesario comentar con detalle diferentes aspectos relacionados estrictamente con ella, como son la radiación solar y los colectores solares que son susceptibles de ser utilizados en estos casos. Además, se describe la planta piloto utilizada con estos propósitos.

2.4.1. RADIACIÓN SOLAR ULTRAVIOLETA

La radiación solar global recibida en la superficie terrestre se puede dividir en la suma de dos componentes, directa y difusa. La radiación directa es la que no sufre interacciones al atravesar la masa atmosférica. Y la radiación difusa es la que llega al nivel del suelo con una dirección distinta a la de la directa debido a los procesos de absorción y dispersión de luz que tienen lugar a su paso por la atmósfera.

De toda la energía radiante emitida por el Sol en un año (Potencia = 10^{33} erg/s → Energía = $3.15 \cdot 10^{34} \text{ J} = 8.75 \cdot 10^{27} \text{ kW}\cdot\text{h}$), tan sólo se reciben en la Tierra unos $1.5 \cdot 10^{18} \text{ KW}\cdot\text{h}$. Cuando la energía radiante emitida por el Sol alcanza nuestro planeta sufre una serie de fenómenos de perturbación cuya naturaleza depende de los distintos componentes atmosféricos con los que interacciona y de la longitud de onda de la

radiación. La figura 2.16 refleja el efecto de los distintos componentes atmosféricos sobre la radiación solar recibida en la superficie terrestre.

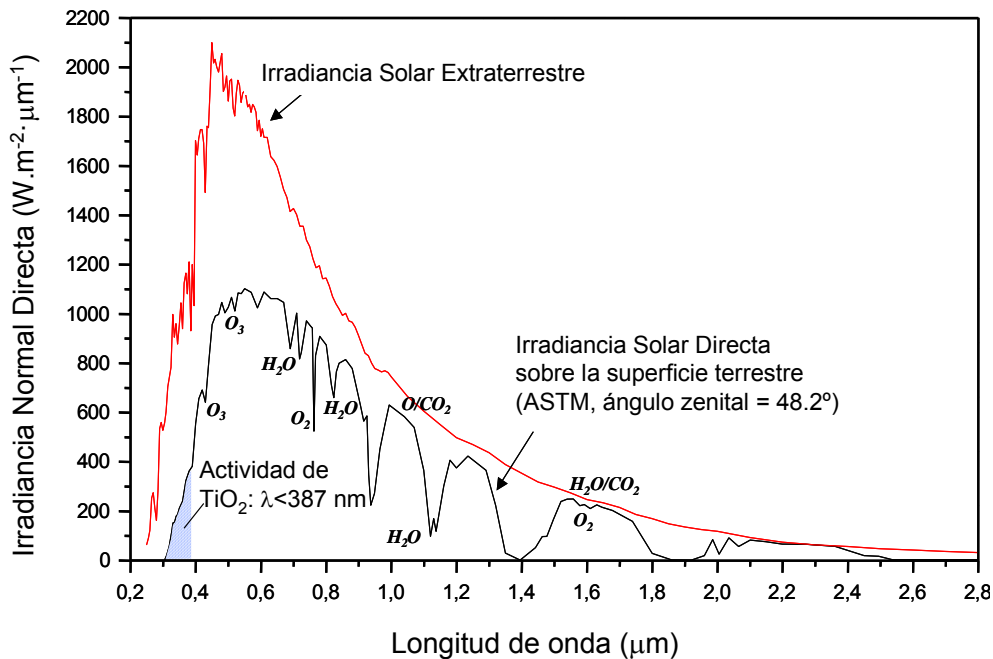


Figura 2.16. Espectros terrestre con el Sol a 48.2° de ángulo cenital [ASTM, 1987] y extraterrestre [Thekaekara, 1973].

De toda la radiación que incide, la densidad superficial de energía radiante se distribuye en un 7.8% de ultravioleta, un 47.3% de visible y un 44.9% de infrarroja. Por tanto, la energía del espectro solar con la que trabajamos en fotocatalisis solar es realmente pequeña comparada con la total.

Para un emplazamiento determinado, la radiación UV está sometida a variaciones en su intensidad por las posibles alteraciones de los agentes atmosféricos que la atenúan, así como por las condiciones climatológicas siempre cambiantes. Sin embargo, el estudio de todos los parámetros de transmisividad de los distintos fenómenos atenuadores de la radiación apunta que la presencia de nubes es el factor predominante en la región UV [Blanco, 2002].

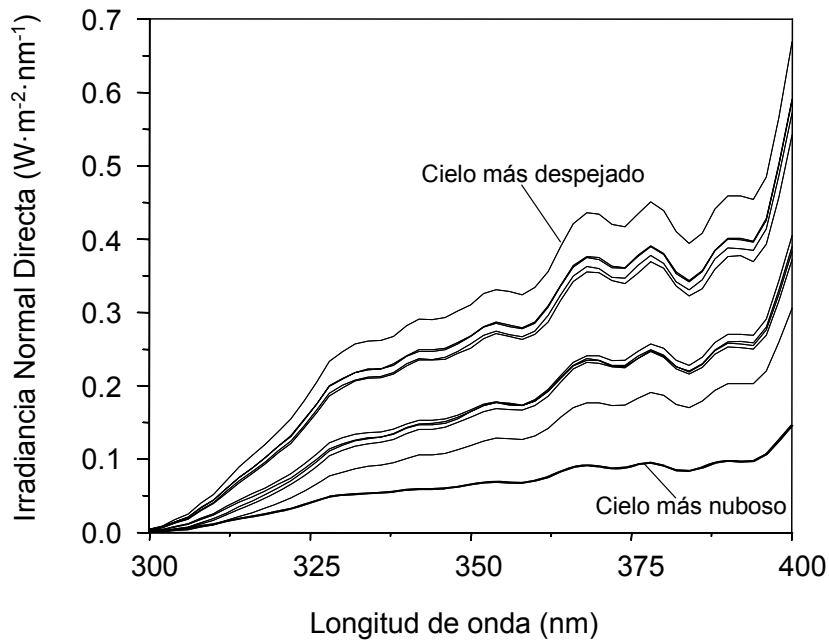


Figura 2.17. Espectros de Irradiancia Solar Directa UV de días de distinta nubosidad en la PSA [Malato, 1999].

Aunque las nubes producen una gran disminución de la energía radiante que llega a la superficie terrestre, su distribución espectral no se ve alterada. Como ejemplo sirva el espectro de radiación solar directa (Fig. 2.17) medida en las instalaciones de la Plataforma Solar de Almería (PSA) [Malato, 1999]. Por lo que, si no hay efectos de contaminación local, la forma del espectro no cambia aunque sí la cantidad de fotones UV que alcanzan la superficie terrestre.

En general, la irradiancia solar ultravioleta presenta una proporción de componente difusa, en relación con la global, relativamente elevada si se compara con la visible. Esto es debido a que la presencia de nubes y vapor de agua dispersa los fotones UV, pero éstos no son absorbidos.

En particular, la diferencia entre la irradiancia media UV directa y difusa existente en el lugar donde se han llevado a cabo los experimentos de fotocatalisis solar (PSA) puede apreciarse en la figura 2.18. El valor medio de irradiancia global UV es de 19.20 W/m^2 y el de la directa es de 14.94 W/m^2 [Malato y col., 2001].

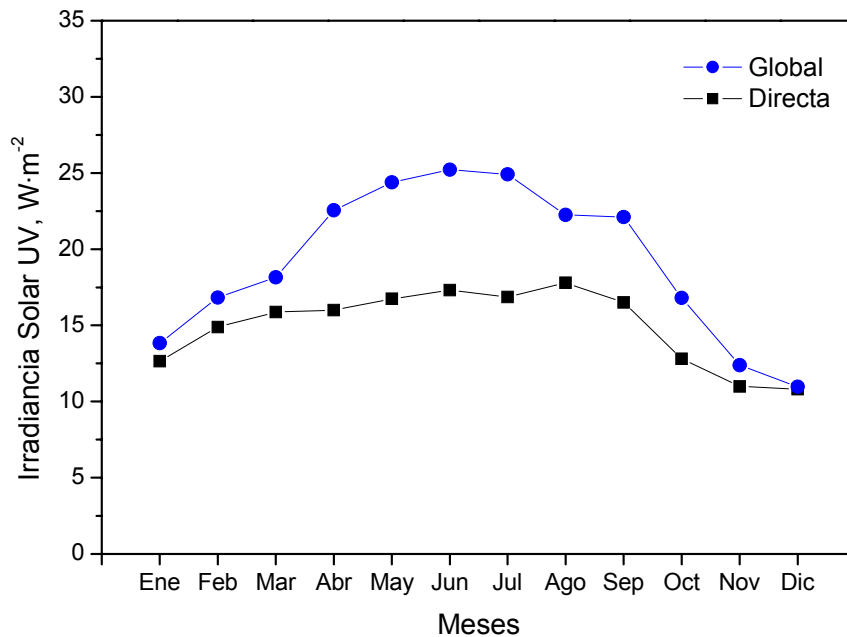


Figura 2.18. Irradiación solar UV media global y difusa en la PSA (1991-1995).

Los datos del espectro UV sobre la superficie terrestre permitirían, con una serie de suposiciones y aproximaciones, realizar los cálculos de la cantidad de fotones de una determinada energía (o longitud de onda) que inciden sobre los reactores de fotocátalisis por unidad de superficie y tiempo; sobre todo interesa conocer qué parte de esa energía UV solar es la que se utiliza realmente en los procesos de fotocátalisis solar ($\lambda < 387 \text{ nm}$).

Sin embargo, los valores de densidad de energía UV varían con la localización del emplazamiento (longitud y latitud) y con el transcurso del tiempo. Por ello, es prácticamente imposible calcular su valor en los distintos días y épocas de año. Por este motivo, lo ideal es medir estos datos en el momento y lugar donde las instalaciones de fotocátalisis se encuentran.

Para nuestros experimentos se registraron los datos espectrales y radiométricos necesarios para caracterizar la radiación que en cada momento llegó hasta la superficie de nuestras instalaciones. Los detalles sobre tales mediciones se encuentran descritos en el apartado sobre cálculos de radiación del epígrafe 2.4.4 sobre la planta piloto de fotocátalisis solar de este capítulo.

2.4.2. TECNOLOGÍA DE COLECTORES EN FOTOCATÁLISIS SOLAR

La investigación de los sistemas de concentración de luz solar ha dado lugar a una amplia variedad de colectores que, dependiendo de la finalidad para la que se diseñan, pueden ser muy sencillos o alcanzar un alto grado de sofisticación.

Normalmente, dependiendo del factor de concentración (área de apertura del colector/ área de aprovechamiento de la radiación), se clasifican por la temperatura que pueden alcanzarse en ellos.

Los no concentradores o de baja temperatura llegan hasta 150°C, son estáticos y no realizan ningún seguimiento de la trayectoria solar. Entre ellos cabe destacar los de placa plana (Fig. 2.19, a) que suelen estar montados sobre una plataforma inclinada y orientados hacia el Ecuador. Por su sencillez de diseño y bajo coste, es un sistema utilizado para muchas aplicaciones (por ejemplo, las placas solares de agua caliente sanitaria).

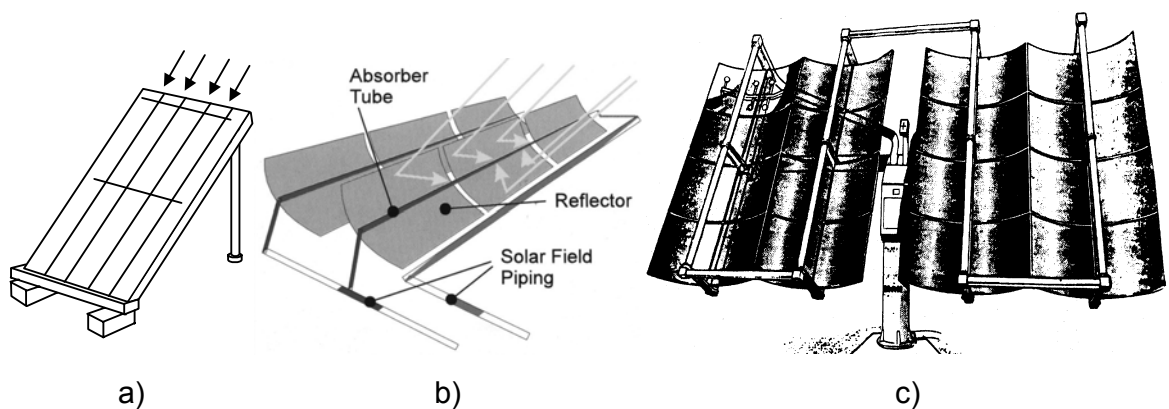


Figura 2.19. Tres tipos de colectores aplicados a fotocatalisis solar. a) Placa Plana, b) cilindro parabólico con seguimiento en un eje, c) cilindro parabólico con seguimiento en dos ejes.

Los colectores de media concentración permiten alcanzar temperaturas entre 150 y 400 °C. Llevan un sistema de seguimiento solar, en uno (Fig. 2.19, b) o dos ejes (Fig. 2.19, c), con el que es posible concentrar la radiación incidente entre 5 y 50 veces. En esta categoría se hallan dos colectores muy conocidos, los cilindro parabólicos y los holográficos. Los primeros recogen la radiación en un tubo situado en el foco de una

parábola situado en la sección transversal de los espejos concentradores. Los segundos, también llamados colectores de lentes de Fresnel, utilizan un sistema de lentes que desvía los rayos solares para concentrarlos en un foco lineal.

Existe otro tipo de colectores de media concentración, los concentradores parabólicos compuestos (CPC), que son fijos y, para absorbedores tubulares, presentan una sección de superficie reflectante que es la composición doble de una parábola y la involuta del absorbedor. Por el interés que presentan los CPCs en este trabajo, se explican con detalle en el epígrafe 2.4.3 de este capítulo.

Por último, los sistemas de alta concentración ($T > 400^{\circ}\text{C}$) emplean paraboloides de seguimiento solar de alta calidad óptica y consiguen concentrar la radiación captada entre 100 y 1000 veces sobre un foco puntual. En este grupo se encuentran los de disco parabólico, los hornos solares y el sistema de heliostatos con torre central.

De todos los sistemas mencionados, sólo algunos han tenido aplicaciones en fotocátalisis solar. De hecho, se ha desarrollado un amplio trabajo de investigación en este área desde principios de los años 80 con sistemas que no concentran radiación y con colectores de media concentración. En los primeros cabe destacar que Ahmed y Ollis [Ahmed y Ollis, 1984] trabajaron con reactores de cuarzo sin concentración, Bahneman y Bockelmann con reactores de placa plana de vidrio y catalizador soportado [Bahnemann y col., 1994; Bockelmann y col., 1995], y con otros de placa plana Pacheco y Sullivan [Pacheco y col., 1993; Sullivan y col., 1994]. Mientras que para sistemas de media concentración, Pacheco, Anderson y Minero han utilizado sistemas cilindroparabólicos de seguimiento en uno y dos ejes respectivamente [Pacheco y col., 1991; Anderson y col., 1991; Minero y col., 1993 y 1996]. En particular, el sistema parabólico con seguimiento en dos ejes ha sido objeto de estudio en la Plataforma Solar de Almería, habiéndose diseñado una instalación de tratamiento de aguas contaminadas mediante fotocátalisis con esos colectores a escala de planta piloto [Malato, 1999].

Según diversos autores [Al-Sayyed y col., 1991; Ollis, 1991], las velocidades de reacción en fotocátalisis heterogénea con TiO_2 dependen de la cantidad de fotones que llegan al catalizador según aparece en la figura 2.20. Cuando esta cantidad es baja, el comportamiento es lineal, si es elevada es proporcional a la raíz cuadrada de la intensidad recibida y cuando es muy alta permanece constante.

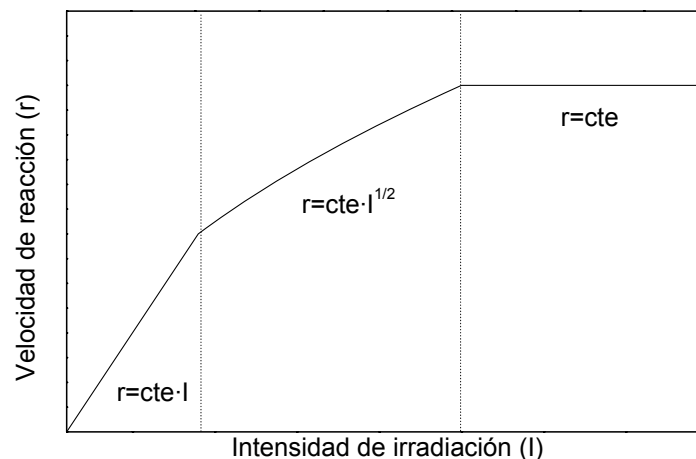


Figura 2.20. Velocidad de reacción de fotocatalisis frente a radiación recibida.

Según esto, hay un momento a partir del cual la velocidad de reacción no depende de la radiación. Este hecho puede deberse a distintas causas, como que el catalizador tenga una capacidad limitada de producción de huecos superficiales, que en el medio acuoso no exista una cantidad suficiente de captadores de electrones ni de moléculas orgánicas próximas a la superficie del catalizador, o que determinados intermedios de la reacción ocupen los sitios superficiales activos impidiendo el progreso de ésta.

Sin embargo, también se ha demostrado que tales velocidades son función de las condiciones experimentales y de diseño e ingeniería del reactor empleado [Malato, 1999]. Adicionalmente, como se verá en el capítulo 6 durante el estudio sobre el estado coloidal del catalizador, el tamaño medio de las partículas de TiO_2 , la estabilidad coloidal y la concentración de las mismas en suspensión juegan un papel importante también en la eficiencia de las reacciones de fotocatalisis [Fernández-Ibáñez y col., 1999].

De todo lo anterior se deduce que la intensidad de radiación puede aumentar la eficiencia de los procesos fotocatalíticos, pero en determinadas condiciones puede no tener un grado de aprovechamiento suficiente como para justificar los elevados costes y complejidad de los reactores basados en la concentración de radiación. Así, de un tiempo a esta parte ha habido una clara tendencia a desarrollar sistemas de captación de la radiación solar no concentradores [Blanco, 2002].

2.4.3. COLECTORES CILINDROPARABÓLICO COMPUESTOS

Los colectores Cilindro Parabólico Compuestos (CPC) son estáticos y presentan una superficie reflectante cuya sección es una curva compuesta por dos curvas que, para el caso de un absorbedor cilíndrico, son una parábola y la envoluta del absorbedor. En el caso de aplicaciones fotocatalíticas, el absorbedor es un reactor cilíndrico transparente.

Los colectores tipo CPC consiguen concentrar sobre el receptor toda la radiación solar que incide sobre los mismos por debajo de un determinado ángulo conocido como ángulo de aceptación ($2\cdot\theta_a$, figura 2.21) y permiten obtener hasta un factor de concentración (FC) de 1 [Collares-Pereira, 1995; Blanco, 2002]. Tal caso ocurre cuando el semiángulo de aceptación es 90° , lo cual permite captar toda la radiación UV, directa y difusa, que alcanza al área de apertura del CPC.

La radiación reflejada por la superficie del colector incide también sobre la parte posterior del receptor. Esto permite que el reactor cilíndrico esté irradiado por toda su superficie, de forma casi homogénea, con la totalidad de la luz UV que entra en el área de apertura del CPC (figura 2.22).

Las ventajas de este sistema frente a otros en su aplicación a la fotocatalisis solar, se resumen a continuación [Romero y col., 1999; Blanco y col., 2000; Malato y col., 2002 y 2002b; Robert y col., 2002]:

- Aprovechamiento de radiación directa y difusa, frente a los de seguimiento de la trayectoria solar, los cuales sólo captan la directa.
- Su rendimiento óptico es muy alto ya que aprovechan toda la radiación que les llega y, puesto que no recibe un flujo fotónico excesivo, se obtiene una eficiencia en las reacciones de fotocatalisis muy elevada.
- No se producen aumentos de temperatura importantes en el seno de la reacción fotocatalítica, por lo que se evitan problemas de pérdidas de orgánicos.
- Permite el uso de reactores presurizados, tanto para evitar pérdidas de volátiles como para aumentar la concentración de O_2 , si fuese necesario.
- El reactor tubular evita los problemas de los sistemas no concentradores, que requieren flujo laminar y ofrecen una transferencia de masa muy baja. En él se puede producir flujo turbulento, favorable para la fotocatalisis.

- Sus costes de construcción e instalación se pueden abaratar bastante si se compara con los colectores de seguimiento.

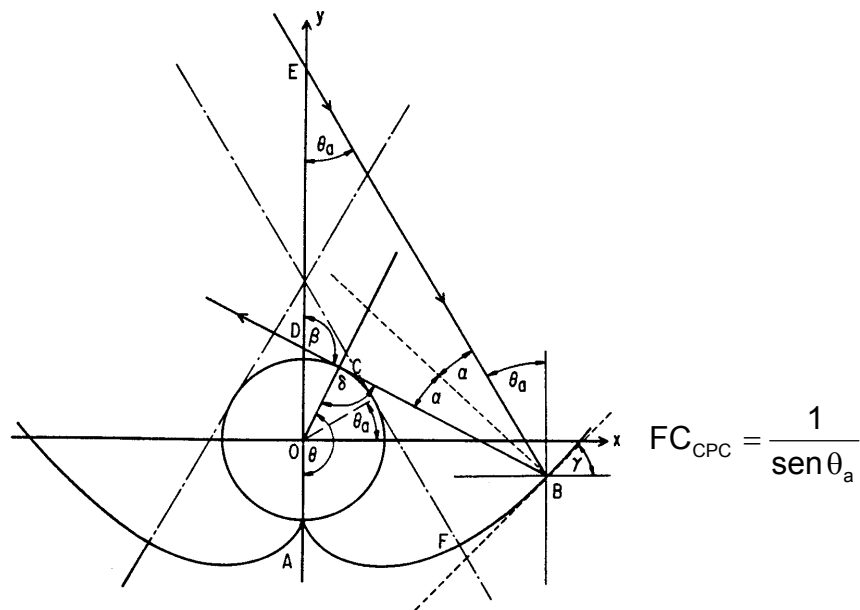


Figura 2.21. Esquema de diseño de la curva del colector CPC [Blanco, 2002].

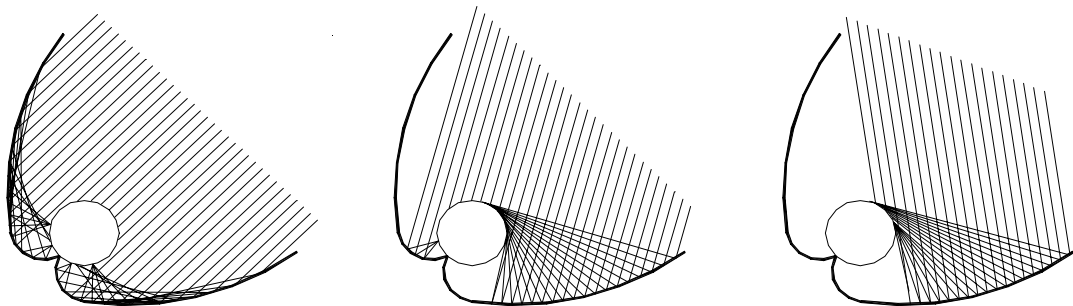


Figura 2.22. Diagramas de radiación reflejada en los CPC [Blanco, 2002].

En este sentido, resulta interesante utilizar este tipo de colector para procesos de fotocátalisis solar dado el excelente comportamiento fotocatalítico que ofrece [Blanco, 2002; Funken y col., 2001; Ajona y Vidal, 2000].

En particular, una gran parte del trabajo de investigación llevado a cabo en la Plataforma Solar de Almería en los últimos años ha demostrado la importancia y gran capacidad de esta tecnología para degradar contaminantes persistentes disueltos en agua [Herrmann y col., 2002; Augugliaro y col., 2002; Malato y col., 2000 y 2000b; Agüera y col., 2000]. Como consecuencia de todo ello, en la PSA se ha desarrollado un colector de tipo CPC

específicamente diseñado para ese fin, además de todos los componentes necesarios para obtener un reactor de fotocátalisis técnicamente viable.

Para el diseño de un fotorreactor con tecnología CPC hay que tener en cuenta una serie de parámetros relacionados con el reactor y la superficie reflectante.

Reactor

El reactor debe contener el medio acuoso sin alterarse por el tipo de reactivo ni los distintos pHs y permitirlo fluir con la mínima presión y máxima homogeneidad. Además, permitirá transmitir de forma eficaz la radiación UV que le llega desde el concentrador CPC y resistirá temperaturas ligeramente altas (40-50°C) sin alterar sus propiedades. Adicionalmente, lo deseable es que sea resistente a la intemperie y fácil de limpiar (por fuera y por dentro).

Desde el punto de vista de su transparencia en el rango UV el mejor material es el cuarzo, pero es muy caro. Por ello, y para cumplir todas las exigencias anteriores, es mejor el vidrio borosilicatado, a pesar de que presenta el problema de que contiene cierta cantidad de Fe, que absorbe fotones de longitud de onda inferior a 400 nm [Blake y col., 1997; Blanco y Malato, 2002b]. Sin embargo, una intensa reducción en la cantidad de Fe (<50mg/kg de vidrio) permite obtener vidrios de alta transmisividad en el rango UV de 300 a 400 nm [Blanco y col., 2000].

Superficie reflectante

La calidad de un colector puede mejorarse según dos propiedades fundamentales, la capacidad de concentración, discutida anteriormente, y la de reflexión en el rango de longitudes de onda empleado. Lógicamente, se necesita una superficie de alta reflectividad en el UV y que además sea resistente a la radiación solar y a las condiciones meteorológicas. La elección más viable es el recubrimiento de aluminio anodizado electropulido [Malato y col., 1996; Vidal y col., 1999; Blanco y col., 2000 y 2002b]

Estos reactores de fotocátalisis basados en la tecnología CPC se han fabricado con reflector de aluminio anodizado, reactor tubular de vidrio borosilicatado y una estructura soporte robusta y versátil que permite montar los tubos acoplados a un sistema de bombeo [Romero y col., 1999; Blanco y col., 2000] para ser utilizados en la PSA. En la realización de este trabajo se han empleado tales fotorreactores, cuyas características se describen a continuación.

2.4.4. PLANTA PILOTO DE FOTOCATÁLISIS SOLAR

Descripción

Todos los experimentos llevados a cabo en este trabajo fueron realizados en el campo de colectores Cilindro Parabólicos Compuestos (CPC) ubicado en la Plataforma Solar de Almería (latitud 37.0909° N, longitud 2.357° W), con radiación solar natural.

El reactor solar fue construido en la PSA en una de las tareas del proyecto europeo (BRPR-CT97-0424(DG12-GZMM)) del programa Brite-Euram del “4th Frame Work Programme” de la Comisión Europea [Blanco y col., 1999; Funken y col., 2001] (Fig. 2.23).

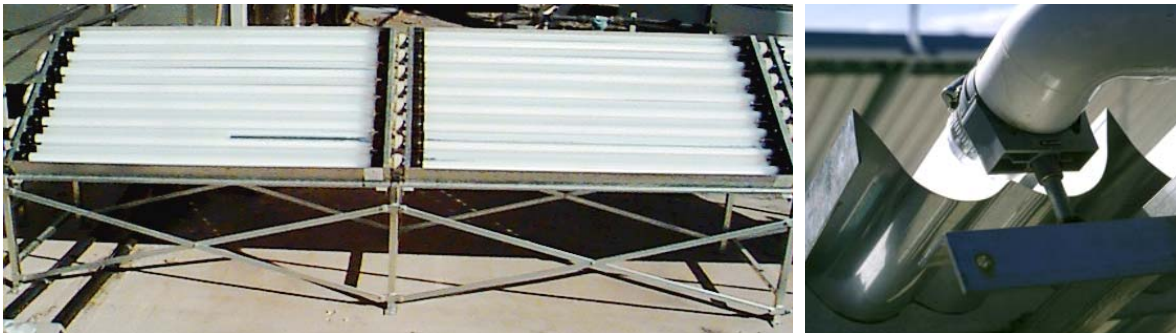


Figura 2.23. Fotografías del reactor CPC tomada en la PSA. 2 módulos del reactor (izda.) y perfil del reflector CPC (dcha.)

La optimización óptica de los colectores CPC [Blanco y Malato, 2003] dio lugar a los primeros prototipos de CPC construidos según los siguientes parámetros (Fig. 2.24):

- Ángulo de aceptación: 90°
- Altura del colector: 38 mm
- Apertura del colector: 92.5 mm
- Radio interno del absorbedor: 14.6 mm
- Radio externo del absorbedor: 16.0 mm
- Espesor de pared de tubo: 1.4 mm
- Factor de concentración: 1.0

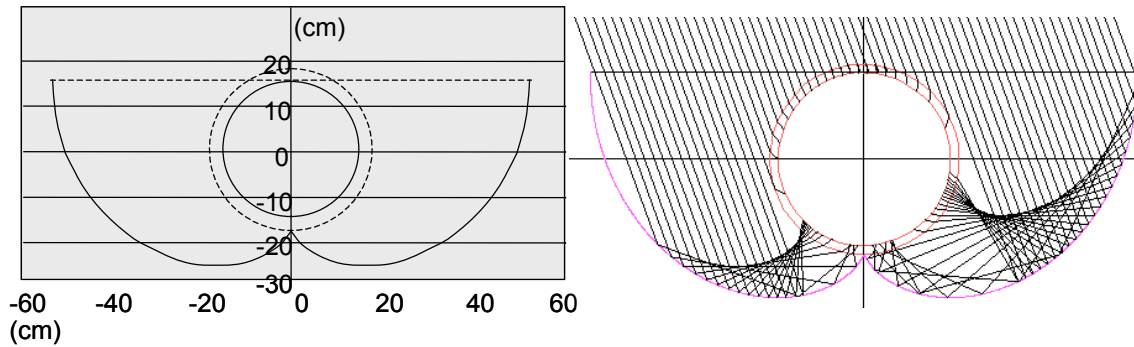


Figura 2.24. Diseño de CPC para fotorreactor (izda.) y refracción de rayos como consecuencia del espesor de tubo (dcha.).

En este colector se obtienen unas pérdidas ópticas del 0.85% de las cuales las pérdidas por efectos refracción son nulas [Farinha-Mendes y Collares-Pereira, 1998; Blanco y col., 2002b]. Su reflectividad, medida en el rango de longitudes de onda entre 300 y 390 nm, tiene un valor del 89.5%, determinado con un error del 1.5%.

Se construyeron dos prototipos gemelos y se instalaron en la PSA. El reflector CPC está fabricado con aluminio altamente anodizado. Cada colector está constituido por tres módulos y cada uno de ellos con un marco de chapa galvanizada y 8 tubos que permiten la entrada y salida del agua por ambos lados. Cada tubo tiene en su extremo un conector para unirlo al tubo del siguiente colector o a otro adyacente (figura 2.25, izquierda). La estructura global (modular) se encuentra montada sobre una estructura inclinada con un ángulo igual a la latitud local del emplazamiento 37.0909° N (figura 2.25, derecha).

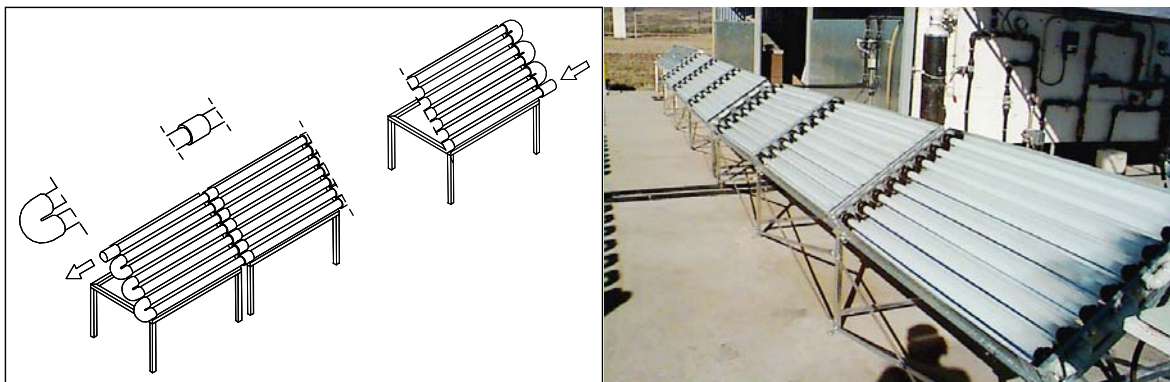


Figura 2.25. Esquema de las conexiones entre tubos y conectores terminales (izda.) y foto tomada en la PSA (dcha.).

Sus características y dimensiones se encuentran en la tabla 2.4 y en la figura 2.26. Los tres módulos están conectados en serie y el fluido de trabajo circula directamente de uno a otro y al final hasta un tanque de recirculación. Una bomba centrífuga devuelve el fluido a los colectores. De este modo, el flujo se establece en un circuito formado por tubos de vidrio irradiados y tubos opacos de HDPE (polietileno de alta densidad) que los conectan con el tanque (ver figura 2.27 de esquemas de la planta).

| Prototipo de reactor CPC (PSA) | |
|-------------------------------------|---|
| Número total de tubos | 24 |
| Longitud total de un tubo | 1500 mm |
| Longitud irradiada de un tubo | 1370 mm |
| Diámetro exterior de un tubo | 32 mm |
| Grueso de pared de un tubo | 1.4 mm |
| Transmisividad de los tubos | $0.900 \leq \tau \leq 0.915$ ($\lambda \geq 350$ nm) |
| Reflectividad media (300-390 nm) | 0.895 |
| Área total irradiada de un tubo | 1.0275 m ² |
| Área total irradiada de un reactor | 3.0825 m ² |
| Volumen total del reactor | 39 L |
| Volumen total irradiado del reactor | 22 L |
| Caudal | 20 L/min |

Tabla 2.4. Características de cada prototipo de reactor CPC.

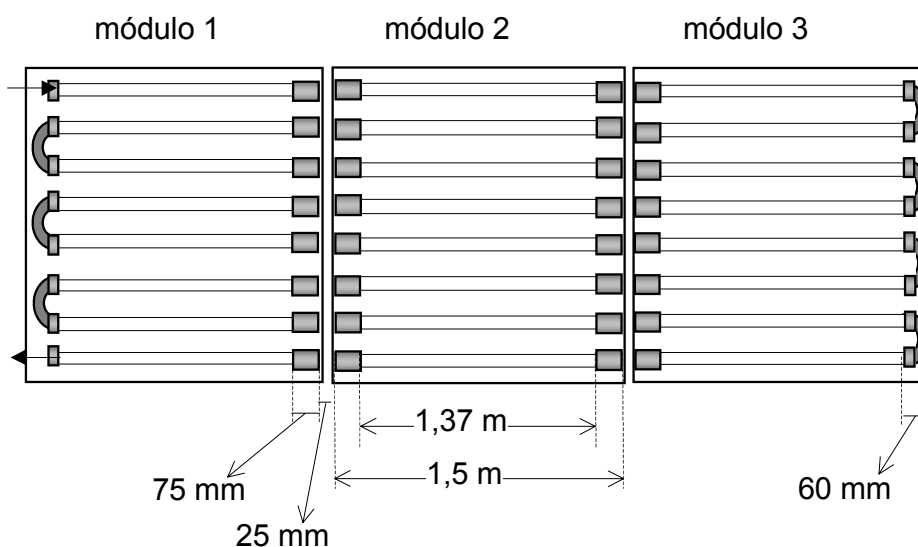


Figura 2.26. Estructura y dimensiones de módulos.

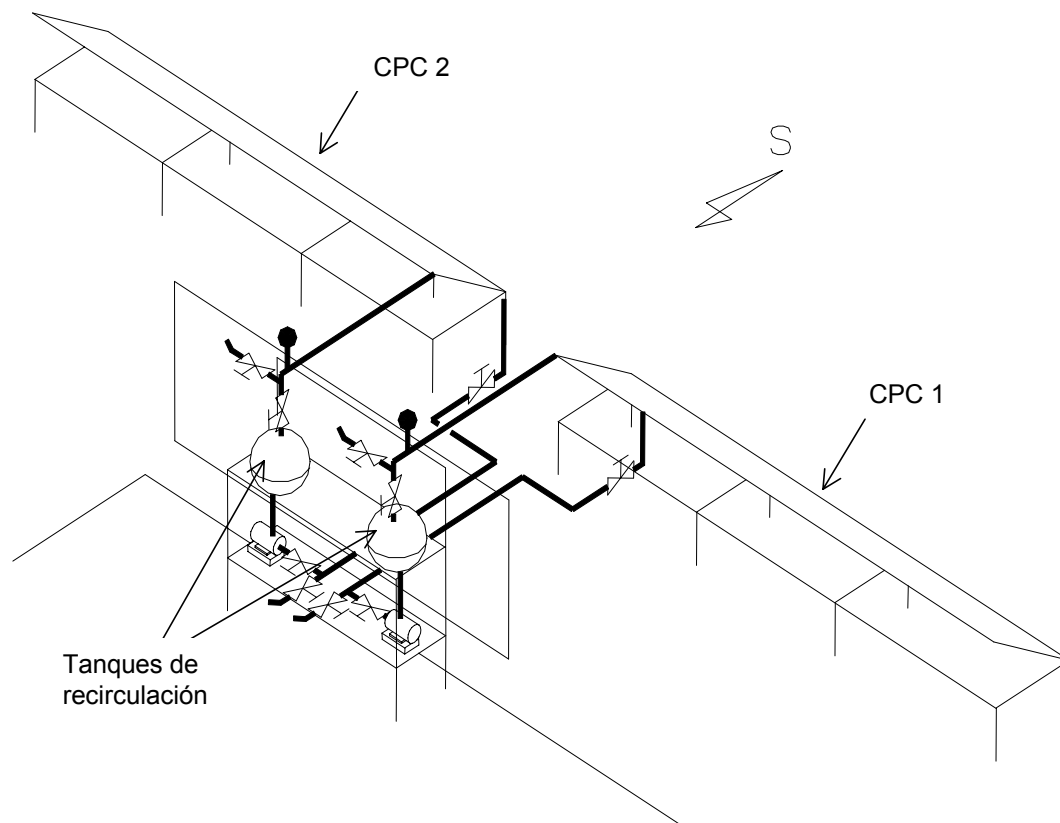


Figura 2.27. Esquema isométrico de la planta piloto reactores CPC.

El volumen total del reactor está por tanto dividido en dos partes: una de ellas de 22 L (7.3 L por módulo de colector) que es el volumen total irradiado y el resto está formado por tuberías y tanques.

El tanque utilizado es un matraz esférico de vidrio borosilicatado de 10 L. Tiene una tapa de cristal que permite introducir algunos elementos durante un ensayo tales como reactivos, gas (aire, oxígeno, gas inerte, etc.), un electrodo de pH o cualquier otro elemento útil. En la tubería de entrada de ambos tanques se han colocado dos termómetros tipo PT100 (Philips, Digital-280) que indican la temperatura dentro del reactor (Fig. 2.28).

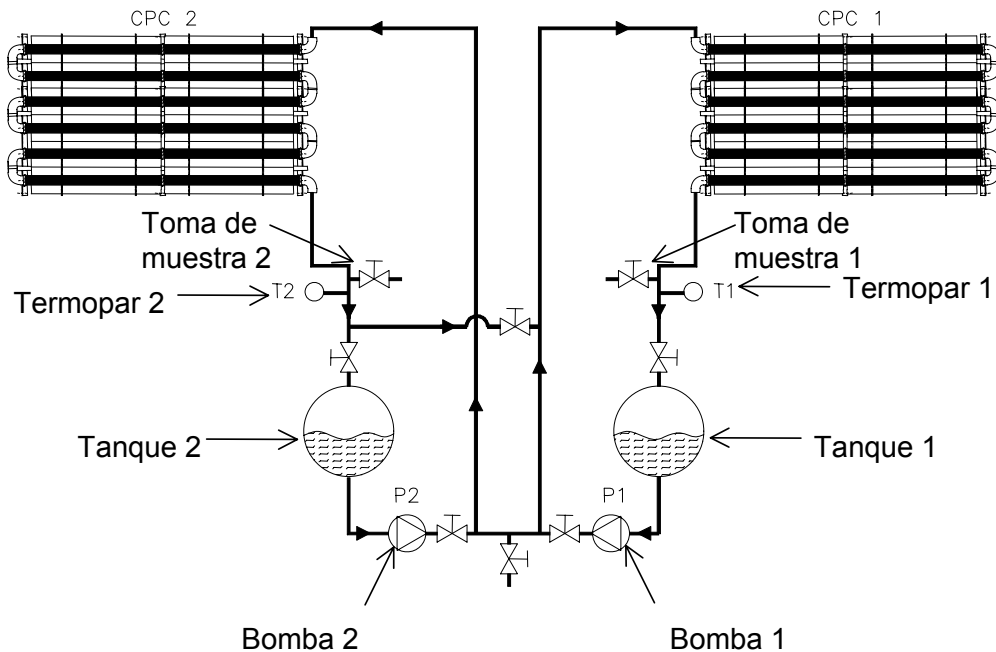


Figura 2.28. Diagrama de flujo de módulo y tanques y conexiones del reactor CPC

Cálculos de radiación UV

El estudio del rendimiento de los procesos de fotocátalisis solar heterogénea se suele realizar mediante el seguimiento de la evolución de concentración del compuesto a degradar que permanece en disolución, del control de los compuestos intermedios generados durante los procesos de degradación y, de forma indirecta, determinando el comportamiento de otros parámetros como la concentración de iones inorgánicos generados, de carbono orgánico total y el pH. Estas variables se pueden analizar en función del tiempo transcurrido y la radiación incidente sobre el reactor.

El tiempo experimental no es una buena variable para el cálculo, ya que no tiene en cuenta que las condiciones de radiación incidente varían completamente de un día a otro y todos los elementos del reactor no se encuentran expuestos a la misma cantidad de radiación. Por tanto, usarlo para calcular eficiencia y velocidades cinéticas de los procesos fotocatalíticos daría lugar a una mala interpretación de resultados.

El flujo fotónico (I) en general se define como el número total de fotones, de un intervalo del espectro determinado, incidentes en la unidad de tiempo y de superficie.

$$I = \frac{1}{N_A} \frac{\partial^2 N}{\partial A \partial t} \quad (2.21)$$

Siendo N_A el número de Avogadro y N el número de fotones, que a su vez se puede relacionar con la energía radiante incidente a cada longitud de onda (Q_λ) mediante la expresión (2.22).

$$N = \frac{1}{hc} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} Q_\lambda \cdot \lambda \, d\lambda \quad (2.22)$$

Para conocer el flujo fotónico absorbido por el catalizador habría que determinar el flujo de fotones que llegan al reactor, los fotones reflejados por los espejos del colector que se pierden sin entrar en los tubos del reactor, los que inciden sobre los mismos y los fotones que entran en la suspensión sin interactuar con el catalizador. Además, se debería estudiar la dispersión de la luz en las suspensiones, lo cual depende de la concentración de partículas y de su distribución de tamaños. Finalmente, sería necesario analizar todos esos parámetros para cada longitud de onda inferior a 387 nm del espectro solar y en función del ángulo de incidencia a lo largo de un experimento. Adicionalmente, habría que calcular la absorción de luz provocada por los contaminantes, que además se degradan y se van transformando en otros compuestos.

Como se ha mencionado anteriormente, este tipo de reactor usa colectores fijos y por tanto no realiza un seguimiento de la trayectoria del Sol, por ello, conocer los ángulos de incidencia, sus reflexiones y dispersiones resulta ser un problema muy complejo cuya solución no es objeto de este trabajo.

Sin embargo, existe la posibilidad de tener en cuenta la radiación total (directa y difusa) que incide sobre el reactor desde cualquier dirección a lo largo de cada experimento. Aunque esta variable no tiene en cuenta los efectos antes mencionados, es una aproximación [Malato y col., 2000c] que integra la densidad de energía radiante del espectro solar útil para la fotocatalisis con TiO_2 como se indica a continuación.

Sea un experimento de fotocatalisis de contaminante con una concentración inicial C_0 , bajo una densidad de radiación solar ultravioleta global instantánea UV_G (W/m^2), en un reactor de superficie de colectores iluminada A_r y volumen total V_t . Para cada periodo de

tiempo t_n del experimento, la energía radiante acumulada en el foto-reactor por los colectores es $Q_{UV,n}$, expresada en kJ/L por la ecuación (2.23).

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + (t_n - t_{n-1}) \overline{UV}_{G,n} \frac{A_r}{V_t} \quad (2.23)$$

Para cada tiempo de muestreo (n), se calcula el promedio de radiación UV global registrada en el radiómetro de UV. El equipo utilizado es el radiómetro de UV global de KIPP&ZONEN, modelo CUV3, con una sensibilidad de $264 \text{ mV} \cdot \text{W}^{-1} \cdot \text{m}^2$ que se encuentra montado en una plataforma inclinada el mismo ángulo que los colectores (37°) al lado de los mismos. Éste registra datos de densidad de potencia radiante para longitudes de onda inferiores a 400 nm. Este cálculo de energía media incidente por unidad de volumen es una aproximación válida cuando los tiempos empleados en los experimentos son suficientemente largos en comparación con los que se producen en las fluctuaciones de radiación. Por tanto, para los cálculos cinéticos se utilizará la magnitud $Q_{UV,n}$ en unidades de kJ/L en vez del tiempo.

Cálculos de velocidad de reacción

El modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H) se suele utilizar para la descripción cuantitativa de reacciones sólido-gas entre dos reactivos adsorbidos que tienen lugar en la interfase entre los dos sistemas. También puede utilizarse este modelo en cinéticas de reacción de interfases sólido-líquido [Al-Ekabi y Serpone, 1988; Al-Ekabi y *col.*, 1989].

Las extrapolaciones del modelo L-H desde la interfase sólido-gas a la de sólido-líquido para el caso del TiO_2 en suspensión acuosa requieren hacer algunas modificaciones a causa de los grupos hidroxilo y moléculas de agua adsorbidos sobre su superficie. Un análisis riguroso de la cinética de las reacciones de fotocatalisis heterogénea de un orgánico con partículas de semiconductor [Turchi y Ollis, 1990; Pelizzetti y Minero, 1993] distingue cuatro estados posibles:

- La reacción tiene lugar entre dos sustancias adsorbidas.
- La reacción ocurre entre un radical de la disolución y un sustrato adsorbido.
- La reacción se produce entre un radical ligado a la superficie del catalizador y el sustrato en disolución.
- La reacción se da entre las dos especies disueltas.

En todos los casos, la ecuación de la velocidad es muy parecida a la del modelo L-H, pero sólo evaluando el proceso cinético no se puede discernir cuál de las cuatro situaciones está ocurriendo, ni si el proceso tiene lugar en la superficie del catalizador o en disolución [Serpone y col., 1993; Terzian y col., 1990].

Para tratar los datos según el modelo L-H en nuestro caso, se supone que las reacciones son superficiales, lo cual es bastante aceptado en la fotocatalisis con TiO₂ [Herrmann, 1999 y 1994; Pelizzetti y Minero, 1993; Turchi y Ollis, 1990]. En tal caso, se pueden dar dos situaciones extremas que a) las moléculas de contaminante (en este trabajo: Imidacloprid y tetracloroetileno) compitan con las de agua por ocupar los sitios superficiales activos del catalizador, y b) que el reactivo y el disolvente (agua) se adsorban sin competir por los mismos sitios activos [Al-Ekabi y col., 1988]. De forma indistinta la velocidad de la reacción se define de acuerdo con la ecuación (2.24).

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C + \sum_{i=1}^m K_i C_i}, \quad (i = 1, \dots, m) \quad (2.24)$$

donde i es el número de intermedios formados durante la degradación (se incluye en el sumatorio también el agua), k_r es la constante de la reacción, K es la constante de adsorción del orgánico en el catalizador, C es la concentración instantánea de orgánico, C_i es la concentración instantánea de cada intermedio (tipo i) de los que puedan formarse y K_i su constante de adsorción sobre el catalizador.

Si se considera que la concentración de intermedios es en todo momento baja ($C_i \ll C$), lo cual es admisible cuando la concentración inicial de orgánico es pequeña (en las condiciones experimentales de nuestro trabajo $C \leq 0.05$ g/L), se obtiene la expresión (2.25), donde el término relacionado con los intermedios se ha obviado.

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k_r \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (2.25)$$

cuya integral (Ec. 2.26) da la relación entre la concentración de orgánico en cada instante del tiempo de reacción.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + K \cdot k_r \cdot (C_0 - C) = K \cdot k_r \cdot t \quad (2.26)$$

Si la concentración inicial de orgánico es muy pequeña, el término $1+K\cdot C$ de la ecuación (2.25) puede aproximarse a 1 y su integral sería la ecuación (2.27).

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = K \cdot k_r \cdot t \quad (2.27)$$

Según lo expuesto sobre evaluación de radiación UV en experimentos de fotocátalisis solar heterogénea, se puede sustituir el tiempo experimental por la cantidad de energía UV colectada en el reactor (Ec. 2.23) dando lugar a la relación entre concentración de orgánico y radiación UV recibida (Ec. 2.28).

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{ap} \cdot Q_{UV} \quad (2.28)$$

De este modo, una forma de caracterizar la cinética de la reacción de fotocátalisis puede ser a través de la pendiente de la gráfica de $\ln(C_0/C)$ frente a Q_{UV} , identificada como k_{ap} , constante “aparente” de velocidad de reacción.

Una forma más sencilla, pero no por ello menos útil, de estudiar comparativamente la eficiencia de los procesos de fotocátalisis solar es la velocidad inicial de degradación. Durante los estados iniciales de la degradación, la velocidad del proceso se define como $r_{Q,0}$ [Malato y col., 2000c; Goslich y col., 1997b]:

$$r_{Q,0} = -\left(\frac{\Delta C}{\Delta Q_{UV}}\right)_0 \quad (2.29)$$

Cuando los experimentos de fotocátalisis se realizan en colectores solares de tipo CPC, la cantidad de energía radiante aprovechada de manera eficiente para provocar reacciones de fotocátalisis es lógicamente muy superior a la utilizada con el mismo fin en reactores de tipo tubular sin captación solar. Pero esto no se tiene en cuenta a la hora de calcular las velocidades iniciales de las reacciones de los experimentos, ya que en el cálculo de la energía incidente por unidad de volumen sólo tiene en cuenta las características geométricas de los circuitos tubulares, mientras que no aparece ningún parámetro de la óptica de concentración de los colectores. Por ello, la diferencia de velocidades de degradación fotocatalítica que se da entre ambos no es más que el reflejo

de este efecto, en este sentido Goslich interpreta la velocidad $r_{Q,0}$ como un indicador de la eficiencia del colector [Goslich y col., 1997].

2.4.5. PLANTA PILOTO DE SEDIMENTACIÓN Y MICROFILTRACIÓN

La planta piloto de sedimentación y microfiltración consta de dos tanques, uno para la sedimentación y otro para la filtración, un sistema de microfiltración mediante membranas, una bomba centrífuga y un circuito que conecta esta instalación con la planta piloto de fotocátalisis solar anteriormente descrita (figura 2.29).

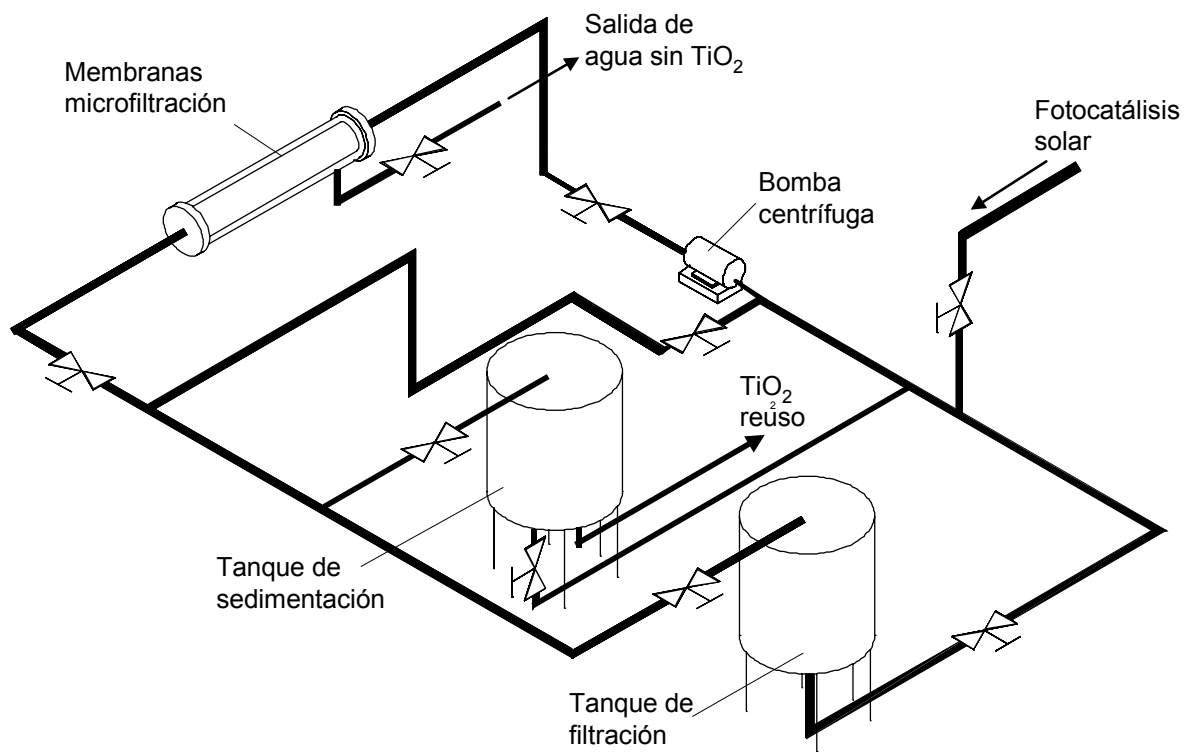


Figura 2.29. Esquema isométrico de la planta piloto de sedimentación-microfiltración.



Figura 2.30. Fotografías de los tanques de sedimentación y filtración (izda.) y de conexión a la bomba centrífuga (dcha.) tomadas en la PSA.

Los tanques son depósitos cilíndricos de volumen total 400 L y diámetro 70 cm (foto izquierda en Fig. 2.30). El sistema de microfiltración es el modelo comercial C050 de KOCH INTERNATIONAL, S.L. (Fig. 2.31). Está formada por siete membranas tubulares porosas que proporcionan una superficie total de filtración de 0.150 m². La bomba centrífuga (foto derecha en Fig. 2.30) se utiliza únicamente para completar, mediante microfiltración a través de la membrana, la separación del catalizador de las partículas más pequeñas de TiO₂ que permanecen en suspensión después de llevarse a cabo las experiencias de sedimentación (capítulo 6). Tras llevarse a cabo los ensayos de sedimentación, queda en el tanque de sedimentación un sobrenadante cuya concentración másica de partículas no sedimentadas siempre ha sido inferior al 5% p/p del contenido inicial total de la suspensión. El circuito de microfiltración recoge este sobrenadante con la bomba y lo filtra a través de las membranas. Los detalles de estos procedimientos se describen en la segunda parte del capítulo 6.



Figura 2.31. Fotografía de sistemas de microfiltración tomada en la PSA.

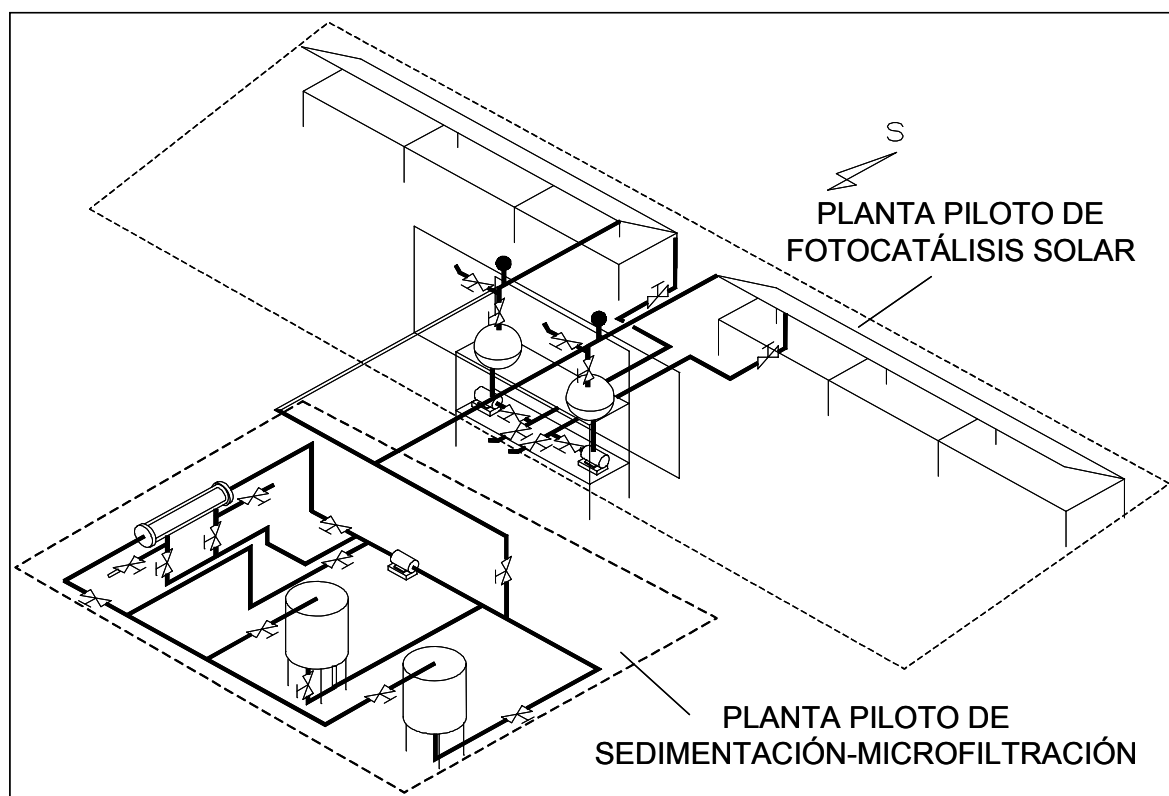


Figura 2.32. Esquema isométrico de acoplamiento de planta piloto de fotocatalisis solar y de planta piloto de sedimentación-microfiltración.

2.5. MÉTODOS EXPERIMENTALES

2.5.1. PREPARACIÓN DE SUSPENSIONES

Dada la aplicación del TiO₂ en suspensión coloidal a la fotocatalisis solar [Malato y col., 2002; Blanco y Malato, 2003; Malato y col., 1996; Pelizzetti y col., 1990], es imprescindible caracterizar el comportamiento coloidal de tales suspensiones. Por ello, previo a la realización de los experimentos objetivo de esta memoria, se evalúan distintos protocolos de preparación de suspensiones que permitan obtener resultados experimentales reproducibles y fiables.

El diseño del protocolo de preparación de las suspensiones se basa en una serie de resultados obtenidos por trabajos realizados con anterioridad sobre el mismo sistema y con finalidad similar [Fernández-Nieves y col., 1997 y 1998] y en las experiencias preliminares que se detallan a continuación.

El tamaño medio de partícula que presentan las suspensiones de TiO₂ Degussa P25 en medio acuoso (con o sin electrolito), depende en general del modo en que se preparan, de su concentración y del tratamiento preliminar que reciben.

Protocolos de dispersión

Para elegir un buen método de preparación de las suspensiones que permita evaluar sus propiedades coloidales, se analiza el modo de dispersar las partículas sólidas en las soluciones acuosas y la forma de mezclarlas para conseguir que la suspensión tenga propiedades físicas y químicas homogéneas.

Todo ello se hizo sin perder de vista que los resultados de la caracterización coloidal básica, a escala de laboratorio, deben encontrar una aplicación en el campo de la fotocatalisis solar y a nivel de planta piloto, escala en la que la réplica exacta de determinadas condiciones experimentales puede ser un verdadero problema.

En primer lugar se optó por fijar la concentración de partículas (0.2 g/L) [Fernández-Nieves, 1997] y para poder analizar dos protocolos de dispersión de partículas bien conocidos en este campo de trabajo. Se trata de seleccionar entre la agitación mecánica

de las suspensiones, con un agitador mecánico convencional, y la dispersión de las muestras haciendo uso de un baño de ultrasonidos, tal y como sugieren otros autores para obtener suspensiones estables [Hunter, 1993]; y en caso de usar este último elegir el periodo de sonicación adecuado.

Los tamaños medios de partícula se determinan con el ZetaMaster, aunque su técnica de medición está preparada para medir el radio hidrodinámico de partículas esféricas. La geometría de las partículas de TiO_2 es muy irregular y no se puede asemejar a ninguna figura modelable. De hecho, las partículas que aparecen en dispersión coloidal no son partículas simples, sino agregados de partículas más pequeñas que son a su vez irregulares y muy diferentes unas de otras (fotografías TEM de la figura 2.34). Por ello hemos de considerar la información de las medidas de espectroscopía de fotocorrelación como una mera aproximación al promedio (de toda la población de la muestra) de la sección geométrica más grande que presenta la partícula. En adelante llamaremos a dicho parámetro tamaño medio de partícula en suspensión.

La distribución de tamaño medio de partícula obtenida en función del protocolo de dispersión (Fig. 2.33) indica que el tamaño medio de partícula es de (340 ± 50) nm cuando la muestra se ha dispersado con ultrasonidos y de (660 ± 50) nm cuando la dispersión se realiza por simple agitación mecánica.

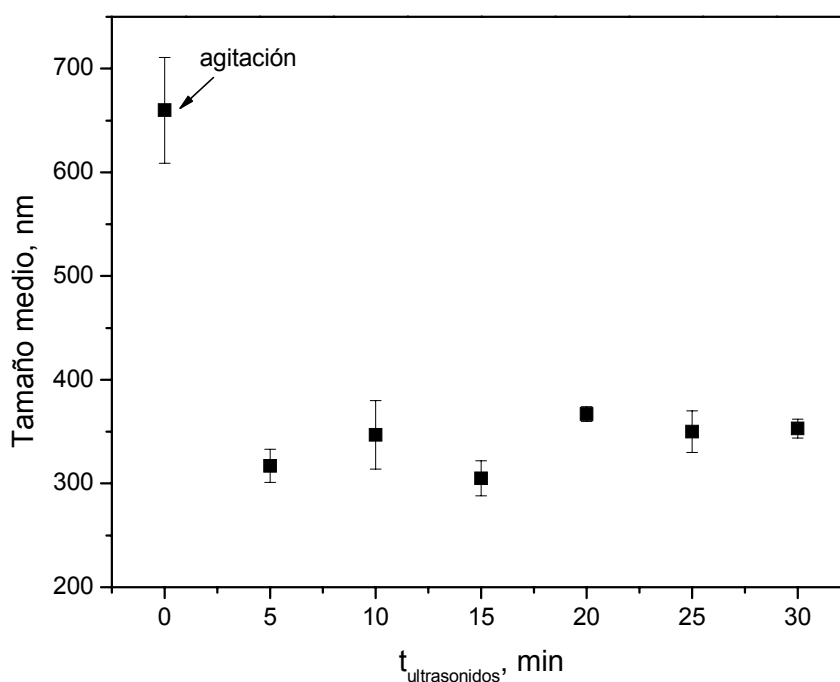


Figura 2.33. Tamaño medio de partícula frente al protocolo de dispersión, $[\text{TiO}_2]= 0.2$ g/L.

Sin embargo esta diferencia del comportamiento de la suspensión según el protocolo utilizado no se puede apreciar cuando se realizan las fotografías por microscopía electrónica de transmisión (TEM) de ambos tipos de muestra. En particular, el modo de llevar a cabo estas fotografías y de preparar las muestras fue el siguiente.

Primero se preparan las muestras de TiO_2 (0.2 g/L) en agua destilada con dos protocolos distintos de dispersión. Se denomina a la muestra preparada mediante agitación mecánica como TiO_2 -M1 y la dispersada en 10 minutos de ultrasonidos TiO_2 -M2. Se ha dispuesto de un volumen de muestra que permite realizar el número de fotografías suficiente como para descartar las que salen borrosas, superpuestas, etc. y elegir las más representativas.

A continuación se disponen las muestras en una rejilla de cobre que tiene 300 mallas y va recubierta por una película "Formvar" de plástico. Luego se secan en una estufa durante 20 minutos a 60 °C.

Finalmente, las muestras secas se colocan en un soporte que directamente se observa en el objetivo de un microscopio electrónico Zeiss 902 de 80 kV, del Servicio de Microscopía Electrónica del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada. Los resultados quedan plasmados en las fotografías de la figura 2.34. Son 4 imágenes, las dos primeras (arriba) corresponden a la muestra M1 y las dos últimas (abajo) a la muestra M2, en ambos casos la ampliación elegida fue la máxima que permite el microscopio: 140.000 aumentos. Los tamaños de partícula en seco son realmente pequeños, decenas de nanómetros.

De estas fotos se puede deducir que no existen diferencias sustanciales en las muestras a pesar de haberse dispersado con métodos diferentes. Es lógico, pues la preparación de las mismas supone secarlas y este proceso elimina cualquier configuración de agregados de partículas elementales de TiO_2 que se forman cuando se encuentran en dispersadas en agua. Sin embargo, los protocolos empleados sí establecen diferencias de comportamiento del tamaño medio de partícula entre las distintas suspensiones, tal y como se ha muestra en la figura 2.33.

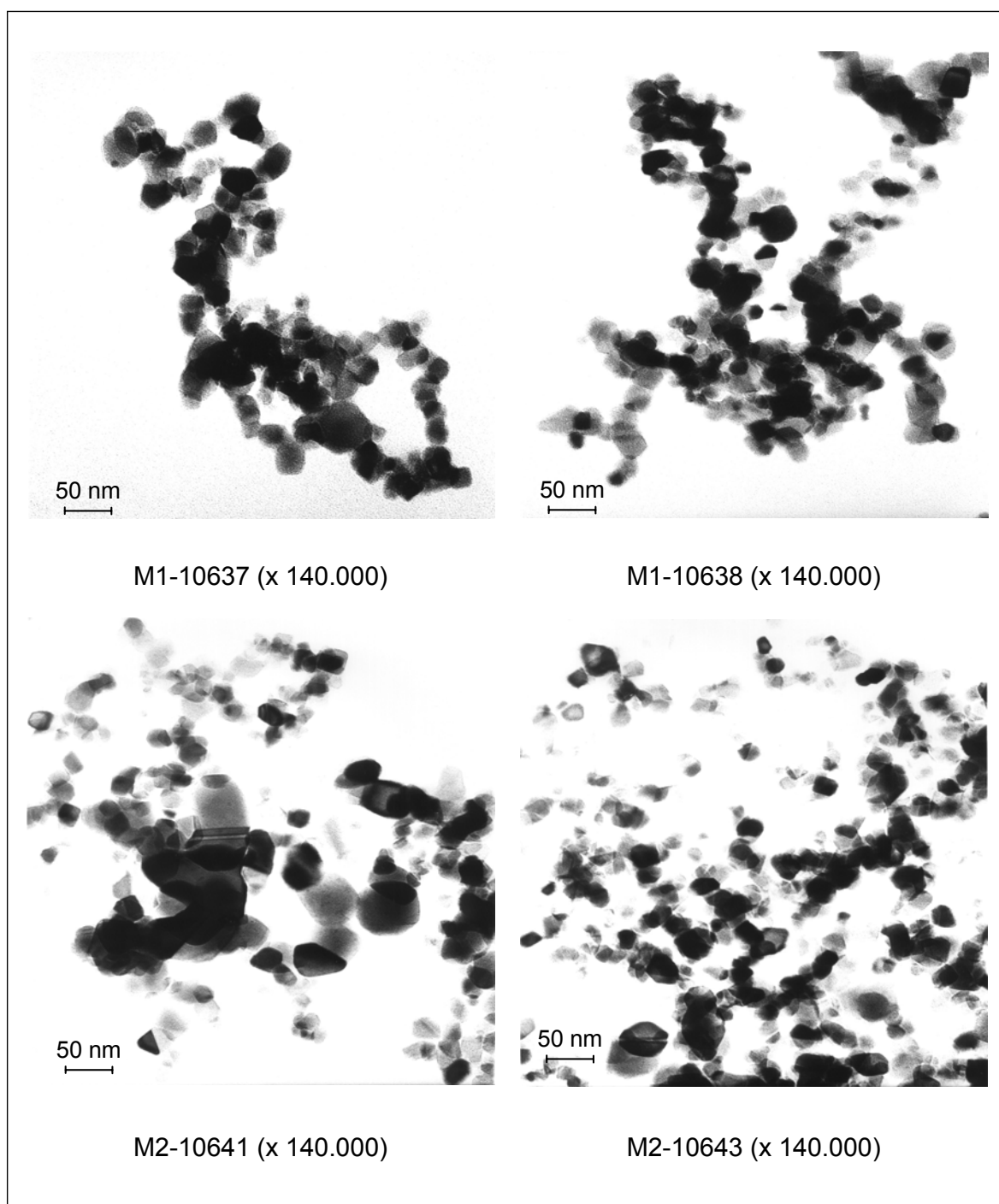


Figura 2.34. Fotografías TEM de una suspensión de TiO_2 en agua. Arriba dos fotos de TiO_2 -M1, abajo dos fotos de TiO_2 -M2 (x140.000).

Estabilidad frente al tiempo

Debido a la alta densidad del TiO_2 , se planteó la cuestión de cómo afecta el tiempo de almacenamiento de las muestras de suspensión a su comportamiento coloidal. Es habitual que en el trabajo de laboratorio se produzca la necesidad de almacenar las muestras, por eso debe evaluarse si el hecho de tener partículas pesadas en suspensión almacenadas afecta a sus propiedades.

En este caso, se planteó la evaluación de los protocolos de preparación de suspensiones para determinar cuál produce suspensiones cuyo tamaño se mantiene estable frente al tiempo de almacenamiento. Aunque el fenómeno de la sedimentación siempre está presente en estos sistemas, y su estudio en profundidad se realiza en el capítulo 5, ahora bastará con elegir un protocolo que genere suspensiones estables con el tiempo.

En la figura 2.35 aparecen los resultados de tamaño medio de partícula de TiO_2 en suspensión acuosa, a pH libre y con una concentración de 200 mg/L, dispersadas por agitación y por aplicación de ultrasonidos durante 5, 10, 15 y 20 minutos, respectivamente. Las medidas de tamaño se realizaron con las muestras recién preparadas y tras distintos periodos de almacenamiento en los frascos donde se guardaron hasta 4 días.

Las medidas de tamaño de las muestras dispersadas por agitación mecánica (Fig. 2.35.a) indican que las partículas de mayor tamaño tienden a sedimentar en poco tiempo, quedando en suspensión las más pequeñas; finalmente se observó que el TiO_2 iba sedimentando de forma gradual en el fondo del recipiente. Esto impide medir correctamente el tamaño medio de partícula si la suspensión se ha almacenado y ha perdido las propiedades que inicialmente presentaba. Por otro lado, el método de dispersión mediante aplicación de distintos tiempos de ultrasonidos arroja resultados muy distintos al primero (Fig. 2.35.b-e), pero no se observan diferencias entre los distintos tiempos de sonicación.

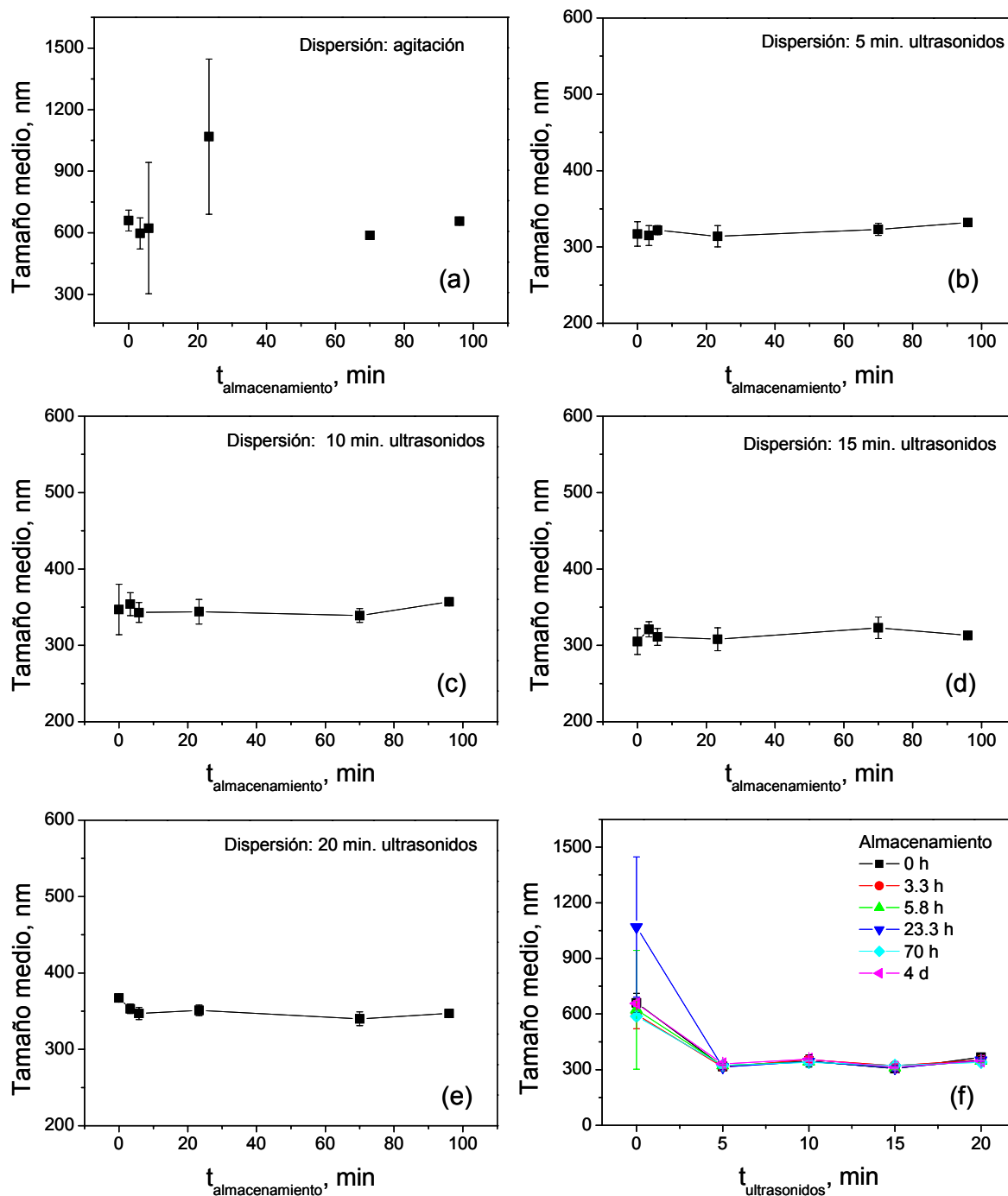


Figura 2.35. Tamaño medio de partícula frente al tiempo de almacenamiento para distintos protocolos de dispersión. (a) agitación, (b) 5 min., (c) 10 min., (d) 15 min., (e) 20 min. de ultrasonidos, (f) comparación de todos. $[\text{TiO}_2]=0.2 \text{ g/L}$.

A la luz de estos resultados, se decidió aplicar un protocolo de ultrasonidos para preparar las suspensiones semejante al de otros investigadores [Fernández-Nieves y de las Nieves, 1998b; Janssen y Stein, 1986; Callejas, 1991]. Los resultados mostrados hasta ahora indican que el tamaño medio de partícula varía notablemente entre las partículas dispersadas por agitación y por ultrasonidos (Fig. 2.35f). Sin embargo, para los distintos tiempos de ultrasonidos evaluados, a partir de unos minutos, se encuentra que el comportamiento de la suspensión es indiferente frente al tiempo de ultrasonidos aplicado. Por ello, se concluyó que el protocolo de dispersión adecuado sería la aplicación de 10 minutos de ultrasonidos para todos los experimentos y medidas realizadas para realizar la caracterización coloidal de los sistemas.

Tal periodo de aplicación de ultrasonidos es el mínimo necesario para obtener tamaños de partículas estables frente a otros tiempos de sonicación. La agitación mecánica ofrece partículas excesivamente grandes que enmascararían resultados de dispersión de luz de partículas más pequeñas que pueden coexistir con ellas en la suspensión (polidispersidad muy alta en comparación con la medida en las muestras sonicadas). Dichas partículas, o agregados de gran tamaño, impedirían además realizar mediciones fiables de dispersión de luz pues, dada la alta densidad del TiO_2 , sedimentan fácilmente en la célula de medida y hacen difícil medir tamaños correctamente e imposible medir movibilidades.

Concentración de partículas

La concentración de partículas empleada en las experiencias se eligió teniendo en cuenta el desarrollo de los experimentos de fotocatalisis solar con TiO_2 Degussa P25 como último objetivo de aplicación. El fin es lograr la sedimentación y recuperación del catalizador tras realizar los ensayos de tratamiento de aguas contaminadas. Por ello, se plantea aproximar las condiciones de trabajo de este estudio a las empleadas en la fotocatalisis solar.

En los ensayos de fotocatalisis se utilizan suspensiones de TiO_2 con una concentración de 200 mg/L, ya que en tal caso la degradación de gran cantidad de contaminantes persistentes alcanza una eficacia óptima [Malato, 1997]. La determinación de la concentración ideal para realizar la caracterización coloidal del sistema se llevó a cabo

tras la evaluación de las medidas de tamaño medio de partícula en suspensión y de movilidad electroforética para distintas concentraciones: de 0 a 700 mg/L.

Por tanto, es necesario elegir una concentración para la cual el comportamiento de la suspensión sea indiferente al contenido en sólido. Es decir, se evalúan propiedades de la propia dispersión como el tamaño medio de partícula, la movilidad electroforética y estabilidad de las medidas en el tiempo; dichas propiedades deben ser independientes de la concentración de partículas que contenga la muestra.

Recta de calibrado

Para determinar la concentración de la suspensión se ha elegido un método con el que se cometan los errores mínimos y sea "fácil" de utilizar. El término "fácil" se expresa en el sentido de que, buscando la aplicación de los resultados a plantas de tratamiento de aguas residuales, se pretende estudiar la sedimentación de las partículas siguiendo un parámetro (concentración de sólido en función del tiempo) que se pueda medir en un equipo fiable, barato y que no requiera una preparación específica del personal que lo manipule. Así será más viable la aplicación de los resultados a plantas reales de tratamiento.

Por tanto, se utilizan las medidas de extinción luminosa a una determinada longitud de onda como técnica de medida mediante un espectrofotómetro. La longitud de onda a la que se van a realizar las medidas es 800 nm [Janssen, 1984; Jansen y Stein, 1986; Blanco y *col.*, 2000], por ser un valor para el cual la absorbancia de las muestras se debe solamente a la concentración de TiO_2 presente en las muestras y no debida a fenómenos de absorción de luz [Grätzel, 1989] debido a sus características como semiconductor.

Para establecer exactamente qué longitud de onda excita al fotocatalizador y es absorbida por el sistema, se realizó un espectro de absorción de luz para las longitudes de onda comprendidas entre 250 y 1.050 nm. Es importante destacar que es un semiconductor comercial no purificado (Fig. 2.36).

A una longitud de onda de 800 nm se midió la absorbancia de distintas suspensiones de dióxido de titanio a concentraciones de 0 a 300 mg/L (Fig. 2.37). El pH de la suspensión no afecta al resultado de la calibración [Janssen y Stein, 1986; Fernández-Nieves, 1997], siempre que se den condiciones de estabilidad coloidal.

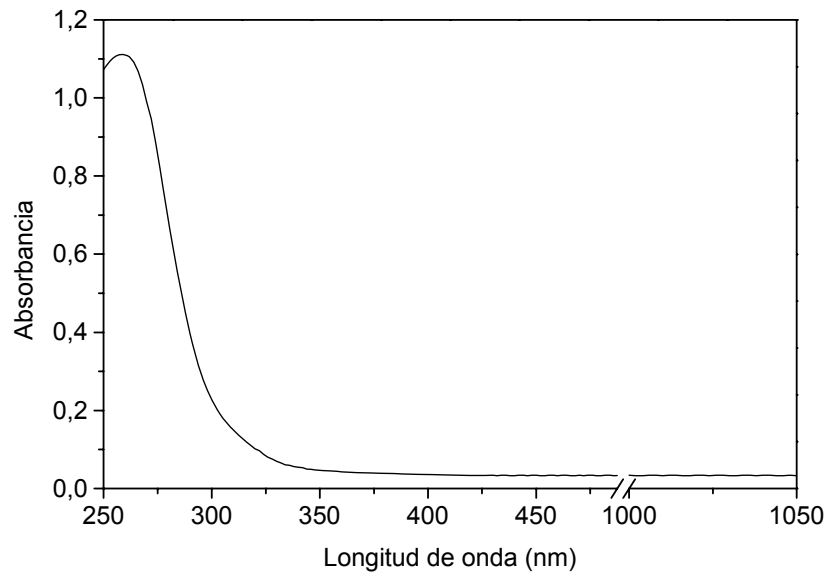


Figura 2.36. Espectro de absorción de una suspensión $[\text{TiO}_2] = 50 \text{ mg/L}$.

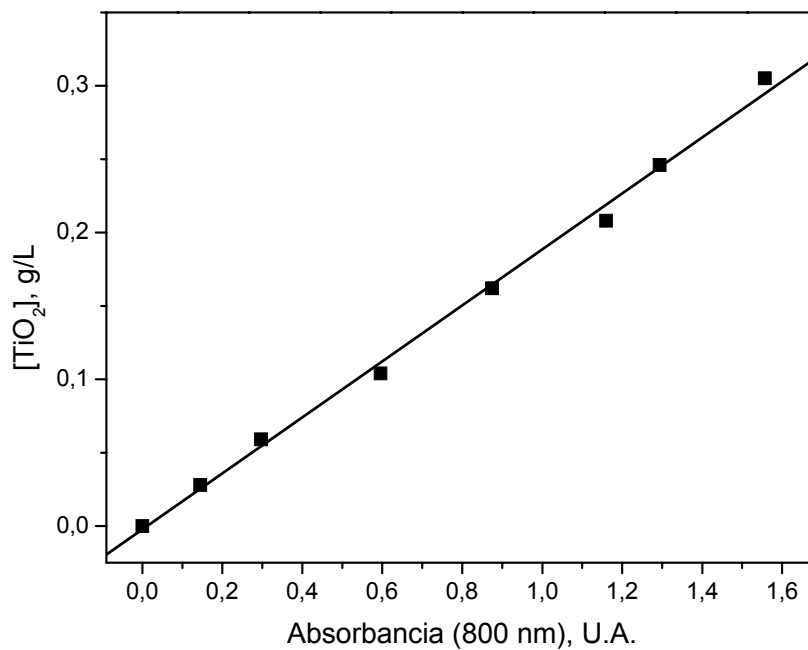


Figura 2.37. Recta de calibrado Absorbancia a 800 nm / Concentración de TiO_2 .

El ajuste por el método de mínimos cuadrados de los resultados nos da una relación lineal para nuestro sistema:

$$[\text{TiO}_2] = 191 \cdot \text{Abs.} - 2 \text{ (mg/L)} \quad (2.40)$$

Coefficiente correlación = 0.998

Error de la ordenada en el origen = 4 mg/L

Error de la pendiente = 5 mg/L

Barrido de tamaños y movilidades

Anteriormente ya se ha definido un protocolo de preparación y de dispersión de las muestras. Es necesario definir la concentración de partículas que permite realizar medidas de tamaño y movilidad en las mejores condiciones. Una concentración excesivamente baja daría resultados poco fiables porque la estadística del correlador del equipo de medida sería pobre, y una concentración demasiado elevada podría saturar los canales del procesador multicanal.

Tras realizar una exhaustiva limpieza y calibrado de la célula de medida con un patrón, se realizaron las mediciones inyectando tres veces muestras de la misma suspensión y por cada muestra el equipo realizaba seis medidas de movilidad. Cada resultado final con su error es el promedio estadístico de todas las mediciones así como del error de las mismas. Entre distintas inyecciones de muestra se realizaba un lavado con agua ultrapura.

La figura 2.38 muestra el resultado de un barrido “en concentración” de las medidas de tamaño medio de partícula en suspensión, mientras que la figura 2.39 el barrido “en concentración” de movilidad electroforética. De ellas se deduce que ambos parámetros se comportan de forma similar para concentraciones entre 0.2 y 0.6 g/L. Aunque el protocolo de dispersión ya se ha elegido, 10 minutos de ultrasonidos. Para asegurar que la variación en la concentración de partículas no afecta a la buena elección de dicho protocolo, se han comparado los resultados obtenidos de tamaño medio de partícula para dos concentraciones diferentes 0.2 y 0.3 g/L (figura 2.40), y se ha comprobado que efectivamente tienen comportamientos similares.

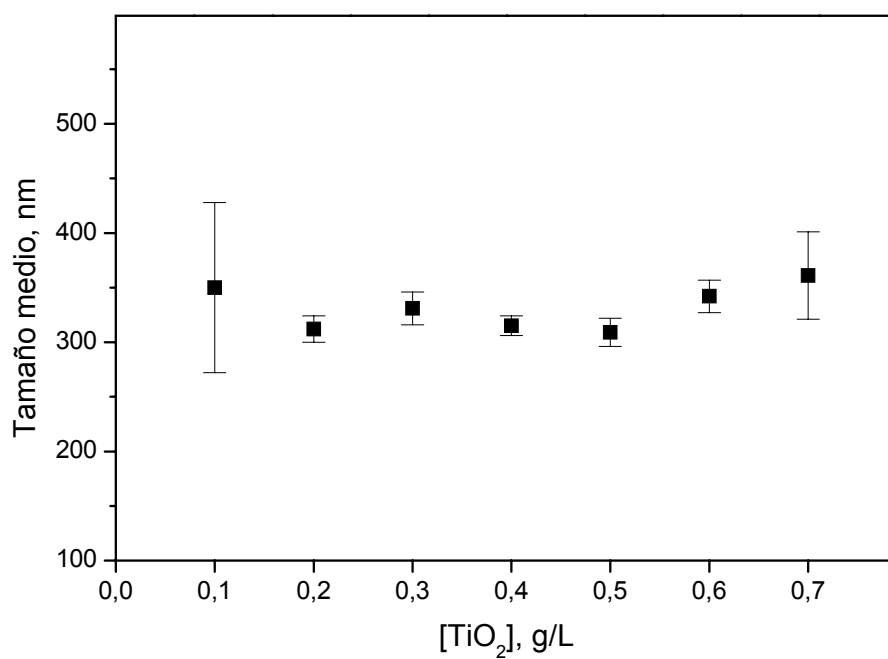


Figura 2.38. Barrido “en concentración” del tamaño medio de partícula.

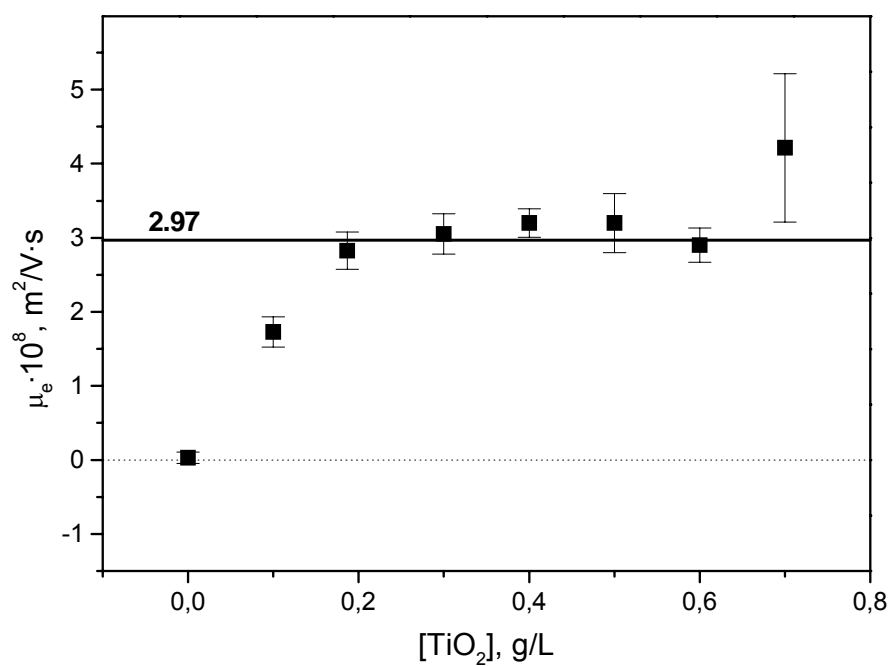


Figura 2.39. Barrido “en concentración” de la movilidad electroforética.

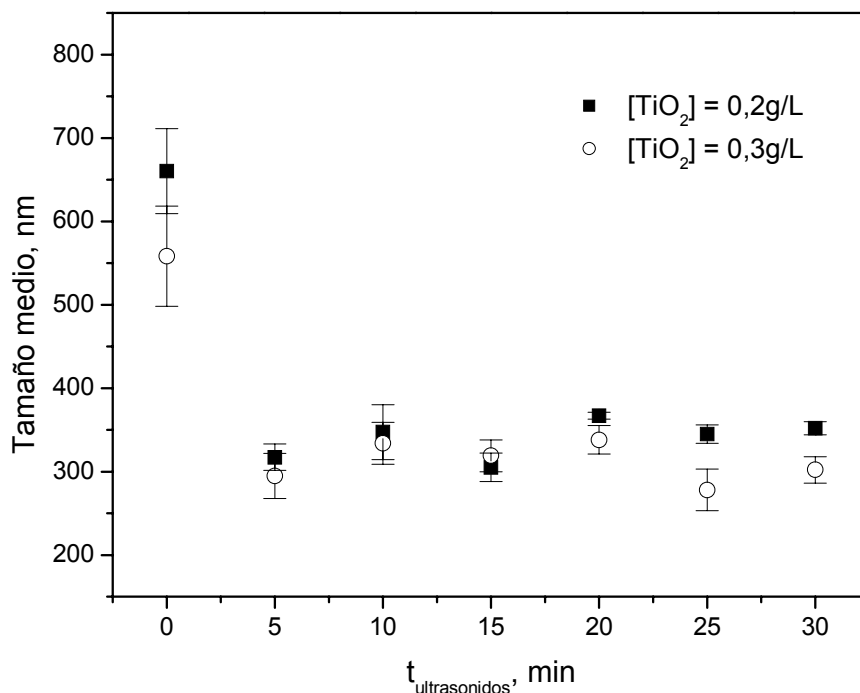


Figura 2.40. Tamaño medio de partícula vs. protocolo, [TiO₂]= 0.2 y 0.3 g/L.

No se realizaron experiencias similares con concentraciones superiores porque se desea trabajar con una concentración de partículas que no sature los detectores (exceso de turbidez), que se pueda determinar con ayuda de la recta de calibrado anterior y que, como se comentó anteriormente, sea parecida a la concentración de trabajo de los experimentos de fotocátalisis solar.

Por todos los motivos, finalmente se eligió 200 mg/L como la concentración de trabajo, de modo que todas las medidas de caracterización coloidal (tamaño y movilidad), de estabilidad y sedimentación se han realizado siguiendo el protocolo y concentración aquí presentados.

La preparación y condiciones experimentales de algunos experimentos distintos de los arriba mencionados difieren en algunos detalles, por lo que cuando se describan tales experimentos se indicarán dichas diferencias.

2.5.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL DE FOTOCATÁLISIS

Cuando comienza un experimento, se prepara la disolución de contaminante a la concentración deseada haciendo uso del tanque y de la agitación mediante recirculación de la disolución en el reactor hasta alcanzar una concentración inicial homogénea. Para evitar cualquier reacción de fotólisis del compuesto a tratar, los colectores son tapados previamente con una funda oscura que evita la entrada de luz. Tras hacer una toma de muestra inicial, se añade el dióxido de titanio (TiO₂ Degussa P25) previamente dispersado en el laboratorio de modo que finalmente la suspensión en los reactores tenga una concentración de 0.2 g/L.

Una vez se alcanza la homogeneidad de la suspensión del dióxido de titanio en el fluido de trabajo, se retira la cubierta de los colectores para que de comienzo el experimento de fotocátalisis solar. La toma de muestras a lo largo de los experimentos se lleva a cabo mediante las válvulas dispuestas al efecto.

2.5.3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL DE SEDIMENTACIÓN

Escala de laboratorio

Se preparan las suspensiones de TiO₂ en agua, con la concentración de electrolito y pH deseados. El protocolo de dispersión es el anteriormente elegido y luego se comprueba la estabilidad de los sistemas durante, al menos, 24 horas mediante el control del tamaño medio de partícula.

Posteriormente se ensayan alícuotas de muestra de dispersión para hacer tests preliminares de comportamiento, es decir, se toman pequeños volúmenes (~10 mL) y se realizan pruebas de comportamiento a distintos valores de pH y de concentración de electrolito, para finalmente desarrollar los experimentos de sedimentación.

El experimento consiste en determinar la velocidad con que sedimenta una serie de suspensiones con el tiempo mediante la medida de la extinción luminosa y, como control, se mide el tamaño medio de las partículas de TiO₂.

El dispositivo experimental que se utilizó para estudiar los fenómenos de sedimentación es el presentado en la figura 2.41. Consta de tres depósitos cilíndricos de vidrio de 1.2m de altura y 8cm² de sección. Las suspensiones de TiO₂ se ponen en los tubos y a continuación se mide la absorbancia de las muestras tomadas, mediante capilares, a distintas alturas en distintos tiempos.

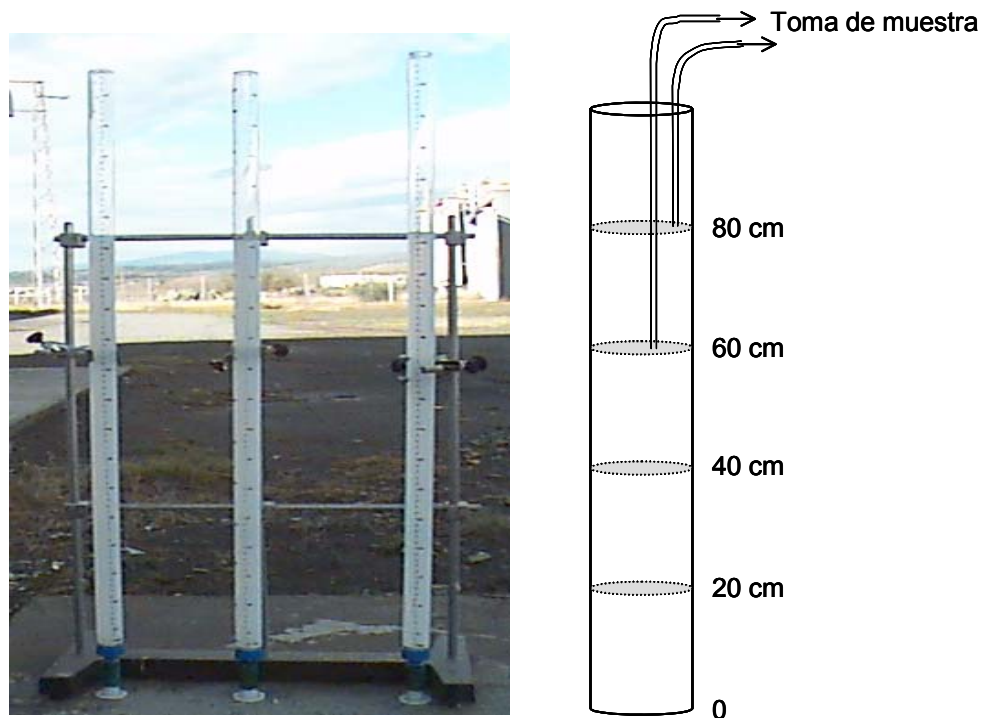


Figura 2.41. Dispositivo experimental de sedimentación escala laboratorio.

Escala de planta piloto

Cuando el experimento de fotocátalisis con TiO₂ ha finalizado, se bombea la suspensión hacia un depósito de sedimentación y ahí se realizan las operaciones y toma de las muestras pertinentes para el análisis de la sedimentación de partículas de TiO₂ a escala de planta piloto (apartado 6.5 del Capítulo 6: “Aplicación a procesos de fotocátalisis solar”).

Previo al ensayo de sedimentación a gran escala, se realizan pruebas previas a escala de laboratorio en recipientes de 600 mL que permiten estudiar las condiciones de sedimentación exitosas para cada suspensión. Para conocer el comportamiento de la suspensión en cada momento, igual que se hizo a escala de laboratorio, se realizan

medidas de absorbancia de las muestras y de tamaño medio de partícula. Posteriormente los resultados se extrapolan al volumen del tanque de sedimentación de la planta piloto y se repiten en éste.

En el momento que la sedimentación rápida ha tenido lugar en la planta piloto, se procede a la retirada de sobrenadante del tanque de sedimentación a través de la válvula dispuesta a dos centímetros del fondo del depósito de sedimentación. Y la suspensión altamente concentrada que queda en el fondo es utilizada de nuevo para realizar un experimento de fotocatalisis con el mismo compuesto orgánico y en la misma concentración. En este caso hay que tener en cuenta que existe una pequeña pérdida de dióxido de titanio a través de la eliminación del sobrenadante. Esta cantidad de catalizador puede cuantificarse (midiendo absorbancia) y una vez conocida, se añade la cantidad necesaria de catalizador al agua de modo que las concentraciones de TiO_2 y de orgánico sean idénticas a las de los experimentos anteriores.

2.6. BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 2

- Agüera A.; Fernández-Alba A.R.; "GC-MS and LC-MS Evaluation of Pesticide Degradation Products Generated Through Advanced Oxidation Processes: an overview". *Analisis*, **26**(6), 123-130. (1998).
- Agüera, A.; Almansa, E.; Tejedor, A.; Fernández-Alba, A.; Malato, S.; Maldonado, M. I.; "Photocatalytic pilot scale degradation study of pyrimethanil and of main degradation products in waters by means of solid-phase extraction followed by gas and liquid chromatography with mass spectrometry detection". *Env. Sci. Technol.*, **34**(8), 1563 (2000).
- Ahmed S.; Ollis, D.F.; "Solar Photoassisted Catalytic Decomposition of the Chlorinated Hydrocarbons Trichloroethylene and Trichloromethane". *Solar Energy*, **32**(5), 597 (1984).
- Ajona, J.A.; Vidal, A.; "The use of CPC collectors for detoxification of contaminated water: design, construction and preliminary results". *Solar Energy*, **68**(1), 109 (2000).
- Al-Ekabi, H.; Serpone, N.; "Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis. Photocatalytic Degradation of Chlorinated Phenols in Aerated Aqueous Solutions over TiO₂ Supported on a Glass Matrix". *J. Phys. Chem.*, **92**, 5726 (1988).
- Al-Ekabi, H.; Serpone, N.; Pelizzetti, E.; Minero, C.; Fox, M. A.; Barton, R.; "Kinetics Studies in Heterogeneous Photocatalysis. TiO₂-Mediated Degradation of 4-Chlorophenol alone and in Three-Component Mixture of 4-Chlorophenol, 2,4-Dichlorophenol and 2,4,5-Trichlorophenol in Air-Equilibrated Aqueous Media". *Langmuir*, **5**, 250 (1989).
- Alfano, O.M.; Bahnemann, D.; Cassano, A.E.; Dillert, D.; Goslich, R.; "Photocatalysis in water environments using artificial and solar light". *Catalysis Today*, **58**, 199 (2000).
- Al-Sayyed, G.; D'Oliveira, J. C.; Pichat, P.; "Semiconductor-sensitised Photodegradation of 4-Chlorophenol in Water". *J. Photochem. Photobiol.*, **58**, 99 (1991).
- Anderson, J.V.; Link, H.; Bohn, M.; Gupta, B.; "Development of U.S. Solar Detoxification Technology: An Introduction". *Solar En. Mat.*, **24**, 538 (1991).
- Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A.; Martota, R.; "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery". *Catalysis Today*, **53**, 51 (1999).
- ASTM, American Society for Testing and Materials; *Standard tables for terrestrial direct normal solar spectral irradiance for air mass 1,5*. (1987).
- Augugliaro, V.; Baiocchi, C.; Bianco Prevot, A.; García-López, E.; Loddo, V.; Malato, S.; Marci, G.; Palmisano, L.; Pazzi, M.; Pramauro, E.; "Azo-dyes photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO₂ under solar irradiation". *Chemosphere*,

49, 1223 (2002).

- Bahnemann, D.W.; Bockelmann, D.; Goslich, R.; Hilgendorff, M.; Weichgrebe, D.; "Photocatalytic Detoxification: Novel Catalyst, Mechanism and Solar Applications" en *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, D. Ollis and H. Al-Ekabi (Eds.) Elsevier Science Publishers, pp. 301-319, Amsterdam (1993).
- Bahnemann, D.W.; Cunningham, J.; Fox, M.A.; Pelizzetti, E.; Serpone, N.; "Photocatalytic Detoxification: Novel Catalyst, Mechanism and Solar Applications" en *Aquatic and Surface Photochemistry*, G.R. Helz, R.G. Zepp and D.G. Crosby (Eds.) Lewis Publishers, pp. 349-368, Amsterdam (1994).
- Blake, D.M.; (a) Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air. (b) Update Number 1 to June 1995. (c) Update Number 2 to October 1996. (d) Update Number 3 to January 1999. (e) Update Number 4 to October 2001. National Technical Information Service, US Dep. of Commerce, Springfield, VA22161, USA. (1994, 1995, 1997, 1999, 2001).
- Blake, D.M.; Magrini, K.; Wolfrum, E.; May E.K.; "Material Issues in Solar Detoxification of Air and Water." *The Int. Society for Optical Engineering*. Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XV, eds. Carl M. Lampert, Claus G. Granqvist, Michael Gratzel, and Satyen K. Deb, pp. 154-162, (1997).
- Blanco, J.; Malato, S.; Maldonado, M.I.; Fallmann, H.; Krutzler, T.; Bauer, R.; "Techno-economical Assessment of Solar Detoxification Systems with Compound Parabolic Collectors". *J. Phys.*, IV (3), 259 (1999).
- Blanco, J.; Malato, S.; Fernández, P.; Vidal, A.; Morales, A.; Trincado, P.; Oliveira, J.C.; Minero, C.; Musci, M.; Casalle, C.; Brunotte, M.; Tratzky, S.; Dischinger, N.; Funken, K.-H.; Sattler, C.; Vincent, M.; Collares-Pereira, M.; Mendes, J.F.; Rangel, C.M.; "Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications". *Solar Energy*, **67**(4-6), 317 (2000).
- Blanco, J.; Malato, S. (Eds.); "Solar Detoxification", UNESCO Publishing, Renewable Energies series, (2003).
- Blanco, J.; *Desarrollo de colectores solares sin concentración para aplicaciones fotoquímicas de degradación de contaminantes persistentes en agua*. Tesis Doctoral, Universidad de Almería (2002).
- Blanco, J.; Malato, S.; "Solar Photocatalysis: Application to the Treatment of Pesticides in Water" en *Water Recycling and Resource Recovery in Industry: Analysis, Technologies and Implementations*, Lans, P.; Hulshoff, L.; Wildener, P.; Asano, T. (Eds.), IWA Publish, London, UK (2002b).

- Bockelmann, D.; Weichgrebe, D.; Goslich, R.; Bahnemann, D.; "Concentrating versus non-Concentrating Reactors for Solar Water Detoxification". *Sol. En. Mat. and Sol. Cells*, **38**, pp. 441 (1995).
- Cáceres, J.; *Evaluación analítica y optimización de procesos de oxidación avanzada en planta piloto solar*. Tesis Doctoral, Universidad de Almería (2002).
- Calza, P.; Minero, C.; Pelizzetti, E.; "Photocatalytic transformation of Chlorinated Methanes in the presence of Electron and Hole Scavengers". *J. Chem.Soc. Faraday Trans.*, **93**(21) 3765 (1997).
- Callejas Fernández, J.; *Propiedades de Interfase de Los Monocristales de Oxalato Cálcico Mono y Di-hidrato en Medios Inhibidores y/o Promotores de la Agregación*. Tesis Doctoral, Universidad de Granada (1991).
- Cassano, A.E.; "Reaction engineering of suspended solids heterogeneous photocatalytic reactors". *Catal. Today*, **58**, 167 (2000).
- Collares-Pereira, M.; "The relevance of Non-Imaging optics for solar energy: a review" *Revista de Engenharia Técnica* (1995).
- Cunningham, J.; Al-Shayyed, G.; Sedlak, P.; Caffrey, J.; "Aerobic and anaerobic TiO₂-photocatalyzed purifications of water containing organic pollutants". *Catalysis Today*, **53**, 145 (1999).
- Farinha-Mendes; Collares-Pereira; "Engineering of CPC Solar Collectors" INETI, Proyecto SOLARDETOX (BRPR-CT97-0424(DG12-GZMM)) Brite-Euram del "4th Frame Work Programme" de la Comisión Europea. Informe de progreso (1998).
- Fernández-Nieves, A.; Tesina de licenciatura, Universidad de Granada, 1997.
- Fernández-Nieves, A.; Richter, C.; Nieves, F.J.; "Point of Zero Charge Estimation for a TiO₂/Water Interface"; *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **110**, 21(1998).
- Fernández-Nieves, A.; Nieves, F.J.; "The TiO₂/electrolyte solution interface: calculation of ξ potential using non-equilibrium theories". *J. Non-Equil. Thermod.*, **23**, 45 (1998b).
- Fernández-Ibáñez, P.; Malato, S.; Nieves, F.J.; "Relationship between TiO₂ particle size and reactor diameter in solar photodegradation efficiency". *Catalysis Today*, **54**, 195 (1999).
- Funken, K.-H.; Sattler, C.; Milow, B.; de Oliveira, L.; Blanco, J.; Fernández, P.; Malato, S.; Brunotte, M.; Dischinger, N.; Tratzky, S.; Musci, M.; de Oliveira, J.C.; "A comparison of prototype compound parabolic collector-reactors (CPC) on the road to SOLARDETOX technology". *Wat. Sci. Technol.*, **44**(5), 271 (2001).
- García Salinas, M.J.; *Efecto electroviscoso y caracterización de sistemas coloidales modelo y microgeles*. Tesis Doctoral, Universidad de Granada (2000).

- Goslich, R.; Dillert, R.; Bahnemann, D.; "Solar Water Treatment. Principles and Reactors". *Wat. Sci. Tech.*, **35**(4), 137 (1997).
- Goslich, R.; Bahnemann, D.; Schumacher, H. W.; Benz, V.; Müller, M.; "Photocatalytic Solar Wastewater Treatment: New Reactor Concepts". *Solar Thermal Concentrating Technologies: Proceedings 8th Int. Symp.* (M. Becker, and M. Böhmer, eds.), Köln, Germany, October 1996, (C.F. Müller Verlag, Heidelberg) 1337-1353 (1997b).
- Grätzel, M.; "Colloidal Semiconductors" en *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*, Serpone, N.; Pelizzetti, E.; (Eds.), pp. 123-154. Ed. Wiley Interscience, Canada (1989).
- Herrmann, J.M.; "Heterogeneous photocatalysis: Concepts, reaction mechanisms and potential applications in environmental problems". *Trends in Photochem. Photobiol.*, **3**, 633 (1994).
- Herrmann, J.M.; "Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants". *Catalysis Today*, **53**, 115 (1999).
- Herrmann, J.M.; Guillard, Ch.; Disdier, J.; Lehaut, C.; Malto, S.; Blanco, J.; "New industrial titania photocatalysts for the solar detoxification of water containing various pollutants". *Appl. Catal. B: Environ.*, **35**, 281 (2002).
- Hunter, R.J.; "Characterization of Colloidal Dispersions" en *Introduction to Modern Colloid Science*. Oxford University Press, p. 8, (1993).
- Janssen, M.J.G., *The Titanium Dioxide/Electrolyte Interface*. Tesis Doctoral, Univ. Eindhoven, Holanda (1984).
- Janssen, M.J.G.; Stein, H.N.; "The TiO₂/Electrolyte Solution Interface (I. Influence of Pretreatment Conditions and of Impurities)". *J. Colloid Interface Sci.*, **109**(2), 508 (1986).
- Kerker, M.; *The Scattering of Light and other Electromagnetic Radiation*. Academic Press, INC. Orlando, Florida (1969).
- Kosmulski, M., "The Role of the Activity Coefficients of Surface Groups in the Formation of Surface Charge of Oxides (Part II: Ion Exchange and potentials)". *Colloid. & Polym. Sci.*, **271**, 1076 (1993).
- Malato, S.; Richter, C.; Blanco, J.; Vincent, M.; "Photocatalytic degradation of industrial residual waters". *Solar Energy*, **56**(5), 401 (1996).
- Malato, S.; *Descomposición de Pentaclorofenol en agua mediante fotocátalisis solar*. Tesis Doctoral, Universidad de Almería (1997).
- Malato, S.; *Solar photocatalytic decomposition of pentachlorophenol dissolved in water*. Editorial Ciemat (1999).

- Malato, S.; Blanco, J.; Richter, C.; Maldonado, M.I.; "Optimization of pre-industrial solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides. application to pesticide container recycling". *Appl. Catal. B: Environ.*, **25**, 31 (2000).
- Malato, S.; Blanco, J.; Maldonado, M.I.; Fernández-Ibáñez, P.; Campos, A.; "Optimising Solar Photocatalytic Mineralization of Pesticides by Adding Inorganic Oxidising Species: Application to the Recycling of Pesticide Containers". *Appl. Catal. B: Environ.*, **28**, 163 (2000b).
- Malato, S.; Blanco, J.; Richter, C.; Fernández-Ibáñez, P.; Maldonado, M.I.; "Solar Photocatalytic Mineralization of Commercial Pesticides: Oxamyl". *Solar En. Mat. Sol. Cells*, **64**, 1 (2000c).
- Malato, S.; Maldonado, M.I.; Blanco, J.; *Descontaminación de aguas de lavado de plaguicidas mediante fotocátalisis solar*. Editorial Ciemat (2001).
- Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Richter, C.; "Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview". *Appl. Catal. B: Environ.*, **37**, 1 (2002).
- Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Fernández, P.; Cáceres, J.; Trincado, P.; Oliveira, J.C.; Vincent, M.; "New large solar photocatalytic plant: set-up and preliminary results". *Chemosphere*, **47**, 235 (2002b).
- Malvern Instruments Ltd. "ZetaMaster Manual", U.K. (1993).
- Maurino, W.; Minero, C.; Pelizzetti, E.; Vincenti, M.; "Using sunlight to fight pollution". *La Chimica e l'Industria*, **81**, 61 (1999).
- Matthews, R.W.; Abdullah, M.; Low, G.K.C.; "Photocatalytic Oxidation for Total Organic Analysis". *Anal. Chem. Acta*, **223**, 171 (1990).
- Minero, C.; Pelizzetti, E.; Malato, S.; Blanco, J.; "Large Solar Plant Photocatalytic Water Decontamination : Degradation of Pentachlorophenol". *Chemosphere*, **26**(12), 2103 (1993).
- Minero, C.; Pelizzetti, E.; Malato, S.; Blanco, J.; "Large Solar Plant Photocatalytic Water Decontamination: Degradation of Atrazine". *Solar Energy* **56**(5), 411 (1996).
- Ollis, D.F.; "Solar-Assisted photocatalysis for Water Purification: Issues, Data, Questions" en *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy* , Kluwer Academic Publishers, pp. 593-622 (1991).
- Pacheco, J.E.; Prairie, M.; Yellowhorse, L.; "Photocatalytic Destruction of Chlorinated Solvents with Solar Energy". Proceedings 1991 ASME-JSME-JSES *International Solar Energy Conference*. Reno, Nevada. March (1991).
- Pacheco, K.; Watt, A.S.; Turchi, C.S.; "Solar Detoxification of Water: Outdoor Testing of Prototype Photoreactors." ASME/ASES Joint *Solar Energy Conference*, eds. Allan Kirkpatrick, and William Worek, 43 (1993).

- Parmon, V.N.; "Photocatalysis as a Phenomenon: Aspects of Terminology". *Catal. Today*, **39**, 137 (1998).
- Pelizzetti, E.; Minero, C.; Maurino, W.; "The Role of Colloidal Particles in the Photodegradation of Organic Compounds of Environmental Concern in Aquatic Systems". *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **32**, 271 (1990).
- Pelizzetti, E.; Minero, C.; "Mechanism of the Photo-Oxidative Degradation of Organic Pollutants over TiO₂ Particles". *Electrochimica Acta*, **38** (1), 47 (1993).
- Robert, D.; Malato, S.; "Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification". *Sci. Total Environ.*, **291**, 85 (2002).
- Romero, M.; Blanco, J.; Sánchez, B.; Vidal, A.; Malato, S.; Cardona, A.; García, E.; "Solar photocatalytic degradation of water and air pollutants: challenges and perspectives". *Solar Energy*, **66**(2), 169 (1999).
- SGE Scientific Pty. Ltd.; *ANATOC, Total Organic Carbon Analyzer*. Melbourne, Australia (1993).
- Serpone, N.; Terzian, R.; Minero, C.; Pelizzetti, E.; "Heterogeneous Photocatalyzed Oxidation of Phenol, Cresols, and Fluorphenols in TiO₂ Aqueous Suspension". *Adv. Chem. Ser.*, **238**, 281 (1993).
- Serpone, N.; "A Decade of Heterogeneous Photocatalysis in our Laboratory: Pure and Applied Studies in Energy Production and Environmental Detoxification". *Res. Chem. Inter.*, **20**(9), 953 (1994).
- Serpone, N.; Emeline, A.V.; "Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis". *Int. J. Photoenergy*, **4**, 91 (2002).
- Sprycha, R.; "Surface Charge and Adsorption of Background Electrolyte Ions at Anatase/Electrolyte Interface." *J. Coll. Interface Sci.*, **102**(1), 173 (1984).
- Sullivan, J.M.; Grinstead, J.H.; Kiserow, D.J.; Pugh, K.C.; Gautney, J.; "TiO₂ Catalyzed Photo Oxidation of Atrazine in Dilute Aqueous Solutions Under Solar Irradiation: Process Development". *Solar Engineering 1994*, Kett, D.E., Hogan, R.E and Tanaka, T. (eds.). ASME, pp. 131 (1994).
- Technical Bulletin Pigments, "Highly Dispersed Metallic Oxides Produced by Aerosil Process" Degussa (1990).
- Technical Bulletin Pigments, "Aerosil Aluminum Oxide C and TiO₂ for Catalyst" Degussa (1991).
- Terzian, R.; Serpone, N.; Minero, C.; Pelizzetti, E.; Hidaka, H.; "Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis 4. The Photomineralization of a Hydroquinone and Cathecol". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **55**, 243 (1990).
- Thekaekara, M.P.; "Solar energy outside the earth's atmosphere". *Solar Energy*, **14**, 109 (1973).

- Tomlin, C.D.S.; *The Pesticide Manual*, 11th Edition: British Crop Protection Council (1997).
- Turchi, C.S.; Ollis, D.F.; "Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack". *J. Catal.*, **122**, 178 (1990).
- Vidal, A., Díaz, A.I.; El Hraiki, A.; Romero, M.; Muguruza, I.; Senhaji, F.; González, J.; "Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of contaminated water: pilot plant studies". *Catalysis Today*, **54**, 183 (1999).

Capítulo 3: INTERFASE SEMICONDUCTOR COLOIDAL - ELECTROLITO

3.1. INTRODUCCIÓN

3.2. SUPERFICIE DE UN SEMICONDUCTOR

3.2.1. FUNDAMENTOS

3.2.2. LA REGIÓN ESPACIAL DE CARGA (R.E.C.)

3.2.3. UNIÓN p-n EN LA REGIÓN ESPACIAL DE CARGA

3.3. INTERFASE SEMICONDUCTOR/ELECTROLITO

3.3.1. SEMICONDUCTOR EN CONTACTO CON UN FLUIDO

3.3.2. NIVEL DE FERMI DE UN ELECTROLITO

3.4. SEMICONDUCTORES COLOIDALES

3.4.1. ESTRUCTURA DE BANDAS

3.4.2. INTERFASE SEMICONDUCTOR COLOIDAL – ELECTROLITO

3.4.3. IONES DETERMINANTES DE POTENCIAL

3.5. CONSUMO DE IONES OH⁻: RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.5.1. ASPECTOS PRELIMINARES

3.5.2. DISEÑO DE EXPERIENCIAS

3.5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.6 BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 3

Publicación referida a este capítulo:

“Titanium Dioxide/Electrolyte Solution Interface: Electron Transfer Phenomena”. *J. Colloid Interface Sci.*, **227**, 510-516 (2000).

3.1. INTRODUCCIÓN

Como se ha comentado anteriormente, el proceso de fotocatalisis solar consiste en la aceleración de una reacción de oxidación catalítica utilizando la parte más energética del espectro solar que llega a la superficie terrestre. Este proceso tiene lugar cuando la radiación ultravioleta excita a un semiconductor y éste, en presencia de oxígeno y agua se comporta como catalizador de la reacción. En estas circunstancias, un compuesto determinado que se encuentre en contacto con el mismo puede verse sometido a un proceso de oxidación o reducción, dependiendo de su potencial Redox. El semiconductor que actúa como fotocatalizador en los procesos de interés en este trabajo es el dióxido de titanio, que es excitado con fotones de longitud de onda inferior a 387 nm.

Cuando incide radiación ultravioleta sobre una partícula de TiO_2 , los fotones de energía superior a la de su ancho de banda (diferencia energética entre las bandas de conducción y de valencia, E_G) son absorbidos por el mismo. Con una probabilidad bastante alta, estos fotones ceden su energía a los electrones situados en la banda de valencia (BV) y éstos, una vez excitados, tienen energía cinética suficiente como para ocupar un estado energético de la banda de conducción (BC). De esta forma se crean pares de electrón (e^-) y hueco (h^+) sobre la superficie del semiconductor, hallándose los primeros en la banda de conducción y los segundos en la banda de valencia.

En el caso particular de un semiconductor en un medio acuoso, los huecos así producidos generan radicales OH^{\bullet} que son especies altamente oxidantes, y, por otro lado, los electrones fotoexcitados podrían generar la especie reductora $\text{O}_2^{\bullet-}$, en presencia de oxígeno. Basándose en esta propiedad, se utilizan partículas de TiO_2 excitadas con radiación UV con objeto de degradar compuestos orgánicos persistentes disueltos en agua mediante reacciones de oxidación o reducción [Al-Ekabi y col., 1991; Mills y Le Hunte, 1997; Pelizzetti y Minero, 1999; Malato y col., 1999]. En el capítulo 6 (Aplicación a procesos de fotocatalisis solar) se describen con detalle los mecanismos químicos que hacen posible este tipo de procesos.

La importancia de estudiar suspensiones de TiO_2 en medio acuoso reside en el creciente desarrollo de la fotocatalisis solar como método eficaz para resolver un problema de contaminación de aguas con sustancias no biodegradables. Su eficiencia y viabilidad han sido demostradas por numerosos grupos de investigación de todo el mundo a través de una gran cantidad de trabajos que han venido apareciendo en publicaciones científicas internacionales desde 1976 [Carey, 1976], año en el que se utilizó por primera vez para estos fines, hasta la actualidad [Blake, 1994-2001].

Por estos motivos, resulta especialmente interesante estudiar la suspensión de partículas de TiO_2 en un medio acuoso, desde el punto de vista de los procesos que tienen lugar en su superficie, cuando las partículas de semiconductor entran en contacto con un electrolito. Con este trabajo, se pretende describir y justificar los fenómenos experimentales que presenta atendiendo a sus propiedades físicas más importantes, su estado coloidal y al carácter semiconductor del TiO_2 .

Las partículas en suspensión coloidal se caracterizan fundamentalmente porque presentan un tamaño medio de entre 1nm y $1\mu\text{m}$ [Hunter, 1993] por lo que su relación superficie/volumen es muy alta. Por ello, en este tipo de sistemas los fenómenos superficiales cobran una relevancia absoluta. Por otro lado, el material del que están formadas las partículas es un semiconductor, propiedad física que lo hace especialmente interesante sobre todo en su interfase con el medio que lo rodea.

Este capítulo se centra en el estudio de los fenómenos que acontecen en la superficie de la partícula, que entra en contacto con un medio acuoso conteniendo éste una cierta cantidad de especies iónicas, es decir, se analiza el comportamiento de la interfase semiconductor/electrolito (s-e).

Inicialmente se explican las propiedades semiconductoras de una superficie sólida a partir de las del sólido continuo, más adelante se caracteriza la interfase en términos de las energías de Fermi del semiconductor y de los potenciales redox de las especies químicas presentes en el electrolito.

Las dimensiones coloidales de las partículas de TiO_2 afectan en general a todas sus propiedades ópticas y electrónicas; en particular le confieren un comportamiento especial a sus características semiconductoras, efecto que se estudia en el apartado 3.4 de este capítulo. A continuación, el epígrafe 3.5 se centra en la presentación de determinados experimentos llevados a cabo para poner de manifiesto el comportamiento de las interfases TiO_2 /agua y TiO_2 /electrolito (NaCl).

Y finalmente, la última parte de este capítulo propone un modelo de transferencia de electrones en la interfase para justificar el consumo de iones OH^- observado con el descenso espontáneo de pH en las suspensiones [Trimbos y Stein, 1980; Janssen, 1984; Fernández-Nieves y *col.*, 1998].

3.2. SUPERFICIE DE UN SEMICONDUCTOR

3.2.1. FUNDAMENTOS

Un semiconductor es un sólido cristalino en el que los átomos que lo forman se hallan unidos por enlaces covalentes a otros átomos vecinos formando una red periódica tridimensional. Se diferencian de otros materiales, entre otras propiedades, por su conductividad eléctrica. Mientras que los metales tienen valores de conductividad entre 10^6 y 10^4 $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, los semiconductores presentan conductividades entre 10^4 y 10^{-10} $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ y los aislantes valores aún más bajos. Su comportamiento térmico es también diferente, los semiconductores aumentan su conducción electrónica con la temperatura y los metales funcionan de manera inversa.

Las propiedades eléctricas de un semiconductor se explican por la física del estado sólido. En concreto, la teoría de bandas es la que resuelve el problema de hallar los estados permitidos para un electrón que se encuentre en el seno de un material semiconductor con una determinada energía. Así, las soluciones de los estados se encuentran mediante la imposición de las condiciones de periodicidad de la red cristalina, y de interacción con sus átomos y electrones vecinos a la función de onda que describe al electrón, que a su vez debe cumplir la ecuación de Schrödinger.

Con la aproximación de Born-Oppenheimer, consistente en que el campo medio que sienten los electrones en el seno de la red sea autocongruente y los electrones firmemente ligados, se obtienen las soluciones que ofrece la teoría de bandas, la cual permite realizar cálculos cuantitativos y estudiar fenómenos de transporte de carga en metales y semiconductores.

Según la teoría de bandas, un semiconductor es una sustancia cristalina con una estructura de estados energéticos distribuidos en forma de bandas de forma que existe una banda de valencia (BV) y otra de conducción (BC), la segunda de energías superiores a las de la primera. Ambas están separadas energéticamente por una región de estados denominada banda prohibida. La separación energética entre las bandas de valencia y de conducción se conoce como energía de ancho de banda (E_G : Gap Energy). Las especies portadoras de carga que determinan la conductividad eléctrica de un material semiconductor son los electrones de la banda de conducción y los huecos de la

banda de valencia; los huecos son estados electrónicos vacíos que pueden asumirse como portadores de carga positiva.

Para un semiconductor en equilibrio térmico y a una temperatura de 0 K todos los estados de la banda de valencia se hallan ocupados por electrones, dejando vacíos los de la banda de conducción. A temperaturas distintas de cero el material posee una energía térmica ($k_B T$) responsable la generación de pares electrón-hueco con una cierta probabilidad y de su recombinación con otra probabilidad. En condiciones de equilibrio térmico, la velocidad de generación de pares es igual a la de recombinación, por lo que la concentración de electrones y huecos serán iguales en cada instante.

Dependiendo de la naturaleza de las especies eléctricas que generan la conductividad del material, los semiconductores se clasifican en intrínsecos y extrínsecos. Los primeros son aquellos en los que los pares se crean por energía térmica. Para que predomine la conducción intrínseca es necesario que el conductor sea muy puro y que su estructura cristalina sea perfecta. Los extrínsecos son los que ven alterada su conductividad eléctrica por la adición de impurezas adecuadas que aumentan la cantidad de portadores de carga, efecto que se suma al de conducción por agitación térmica (Fig. 3.1.a). Los niveles energéticos extra que aparecen actúan de puente para los portadores libres, de forma que se requiere un aporte energético muy pequeño en comparación con el que se necesita cuando no existen los niveles de impurezas. El origen de los niveles de impurezas se debe a la existencia de átomos distintos a los de la red cristalina pura o impurezas integradas en la red, o también a la presencia de “defectos” o “imperfecciones” del sólido cristalino.

Dependiendo de cuáles son las especies portadoras de carga en el semiconductor se clasifican de la siguiente forma: un semiconductor es tipo-n cuando predominan los electrones como portadores de carga libres, y de tipo-p si los portadores libres mayoritarios son los huecos. Las impurezas, que mejoran la conductividad, en un semiconductor tipo-n son las que aportan niveles donadores de electrones y en uno tipo-p los que añaden estados aceptores de electrones (Fig. 3.1.b y 3.1.c).

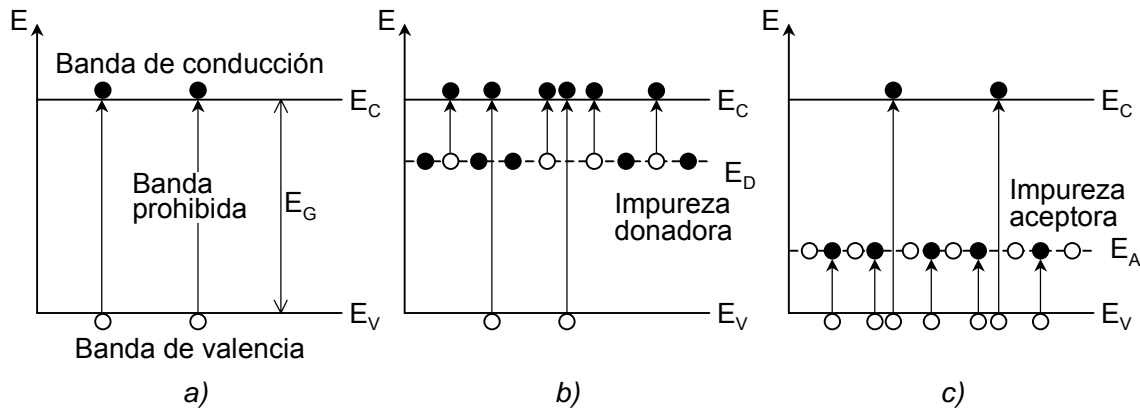


Figura 3.1. Representación esquemática de las bandas de energía y generación de portadores (electrones: ●, huecos: ○) de un semiconductor intrínseco (a), extrínseco tipo-n (b) y extrínseco tipo-p(c).

La densidad de electrones en la banda de conducción (n), puede calcularse integrando en el intervalo de energías posibles del electrón ($E > E_C$: Energía del fondo de la banda de conducción) el producto de la densidad de estados electrónicos por unidad de intervalo energético ($g_n(E)$) y la función que da la densidad de probabilidad de que dichos estados estén ocupados ($f(E)$).

$$n = \int_{E_C}^{\infty} g_n(E) f(E) dE \tag{3.1}$$

La función densidad de estados se obtiene como la integral en el espacio de momentos (Ec. 3.2).

$$g_n(E) = \int_{\Sigma} \frac{d\vec{k}}{4\pi^3 \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})} \tag{3.2}$$

La expresión de $E(\vec{k})$ viene dada por la solución de la ecuación de Schrödinger del electrón en el seno de un potencial que tiene en cuenta las interacciones del electrón de la banda de conducción con el resto de la red cristalina. Una aproximación muy simple consiste en la aplicación de un modelo de electrones libres que sienten un potencial de interacción de la red cristalina en su conjunto. De este modo se puede aproximar al movimiento de los portadores en la red con una masa diferente a la que tendría si se encontrase libre en la red cristalina. Esta masa se denomina masa efectiva de los portadores de carga del semiconductor (m_e^*). Si además se asume simetría esférica para

las superficies de energía en el espacio de momentos y centradas en $k=0$, se obtiene la energía de un electrón en la banda de conducción con un momento k y masa m_e^* (Ec. 3.3).

$$E(k) = E_C + \frac{\hbar^2 k_B^2}{2m_e^*} \quad (3.3)$$

siendo $\hbar = h / 2\pi$, y h la constante de Planck.

En cuyo caso la densidad de estados electrónicos de la banda de conducción es

$$g_n(E) = 4\pi \left(\frac{2m_e^*}{h^2} \right)^{3/2} (E - E_C)^{1/2} \quad (3.4)$$

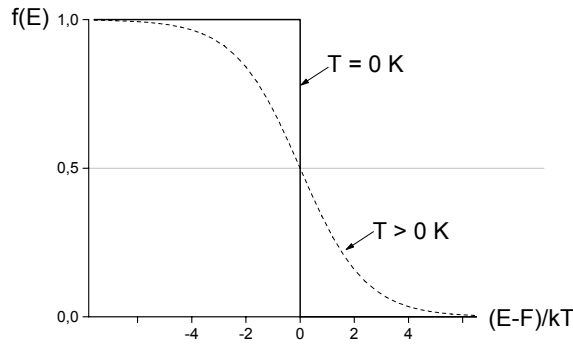
De forma análoga, la densidad de huecos en la banda de valencia (p , Ec. 3.5), se calcula mediante la integral en energías ($E < E_V$: Energía del techo de la banda de valencia), el producto de la densidad de estados de huecos ($g_p(E)$) y la función que da la densidad de probabilidad de que dichos estados estén ocupados ($1-f(E)$).

$$p = \int_{-\infty}^{E_V} g_p(E) (1-f(E)) dE \quad (3.5)$$

$$E(k) = E_V - \frac{\hbar^2 k_B^2}{2m_h^*} \Rightarrow g_p(E) = 4\pi \left(\frac{2m_h^*}{h^2} \right)^{3/2} (E_V - E)^{1/2} \quad (3.6)$$

Un modelo más realista para semiconductores cuyas superficies de energía no se aproximen a esferas, es el que considera que éstas son elipsoides centrados, por lo que la masa efectiva del portador (electrón en la BC ó hueco en la BV) sería un tensor de tres dimensiones. Pero, independientemente de la forma real de las bandas, las expresiones derivadas para $g_{n,p}(E)$ son una buena aproximación para los electrones con energías próximas a E_C y los huecos de energías parecidas a E_V .

La función densidad de probabilidad de electrones en un sólido obedece a la distribución estadística de Fermi-Dirac (Ec. 3.7), lo que significa que la probabilidad de que un nivel de energías (E) se encuentra ocupado por un electrón en equilibrio térmico (T) es $1/2$.



$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-F)/k_B T}} \quad (3.7)$$

Figura 3.2. Distribución de Fermi-Dirac

Siendo F la energía de Fermi del material, que es un nivel energético para el cual a temperatura cero (0 K) todos los estados de energía superior a la de Fermi se encuentran vacíos, y los de energías inferiores llenos; mientras que para temperaturas distintas de cero la probabilidad de encontrar un electrón con la energía de Fermi es 0.5 .

Semiconductores intrínsecos no degenerados

Para energías ligeramente superiores a E_C pero no muy superiores a F , los electrones no tienen suficiente energía para pasar a ocupar los estados de la banda de valencia y llenan los estados de la banda conducción, por lo que se produce degeneración. Sin embargo, para energías menores que E_C no hay degeneración de los estados permitidos, ya que a cada nivel de energía se puede asociar un único estado electrónico. En cuyo caso se dice que el sistema puede abordarse en el “límite clásico” y la función de probabilidad sería la distribución de Maxwell-Boltzmann (Ec. 3.8).

$$f(E) \approx e^{-(F-E)/k_B T} \quad (3.8)$$

En los materiales semiconductores esta aproximación suele ser válida, pues el nivel de Fermi se encuentra normalmente en la banda prohibida ($E_V < F < E_C$). De este modo, utilizándola, se obtiene la expresión (3.9.a) para la densidad de electrones en la banda de conducción.

$$n = N_C e^{-\frac{(E_C - F)}{k_B T}} \quad (3.9.a)$$

$$N_C = 2 \left(\frac{2m_e^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (3.9.b)$$

Siendo N_C la densidad efectiva de estados electrónicos en el fondo energético de la banda de conducción.

De forma análoga se obtiene una expresión muy parecida para la densidad de huecos en la banda de valencia (Ec. 3.10.a), siendo N_V la densidad efectiva de estados en el techo de la banda de valencia (Ec. 3.10.b).

$$p = N_V e^{\frac{-(F-E_V)}{k_B T}} \quad (3.10.a)$$

$$N_V = 2 \left(\frac{2m_h^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (3.10.b)$$

Cuando los portadores en un semiconductor no degenerado son excitados térmicamente, los electrones son promovidos a la banda de conducción y los huecos, en la misma cantidad, se crean en la banda de valencia. La conductividad producida de esta forma se conoce como conductividad intrínseca. La mecánica estadística establece que las concentraciones de e^- (n) y h^+ (p) por unidad de volumen vienen dadas por la energía E_G del sólido en función de la densidad intrínseca de portadores (n_i), según la ecuación (3.11).

$$n \cdot p = N_C N_V e^{\frac{-E_G}{k_B T}} = n_i^2 \quad (3.11)$$

Los semiconductores con mayores valores de E_G son los que tienen densidades intrínsecas más pequeñas; los valores que suelen tener las densidades N_C y N_V son del orden de 10^{19} cm^{-3} , para la mayoría de los semiconductores.

Un semiconductor intrínseco se caracteriza por tener siempre la misma concentración de portadores negativos que positivos ($n = p$), por lo que se obtiene la relación de la ecuación (3.12) entre la energía de Fermi y las masas efectivas de e^- y h^+ .

$$F = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln \left(\frac{m_h^*}{m_e^*} \right) \quad (3.12)$$

Generalmente, se suele cumplir que $m_h^* \approx m_e^*$, por lo que en un semiconductor intrínseco no degenerado, la energía de Fermi se sitúa aproximadamente en la mitad de la banda

prohibida. Cuando la masa efectiva de los huecos en la banda de valencia es mayor que la de los electrones en la de conducción, el nivel de Fermi sube con la temperatura desde el centro de la banda prohibida hacia el borde de la banda de conducción. Si se da el caso contrario, entonces el nivel de Fermi baja con la temperatura hacia la banda de valencia.

En condiciones de degeneración de estados, es decir, cuando $F-E_C$ es un múltiplo pequeño de $k_B T$ (del orden de 0.0257 eV en condiciones estándar), el comportamiento del semiconductor se caracteriza por tener una densidad de portadores inferior a la intrínseca: $n \cdot p < n_i^2$. Entonces si m_e^* y m_h^* son muy diferentes, el nivel de Fermi se acerca a los portadores más ligeros; por tanto, la banda con portadores más pesados tendrá menos degeneración mientras que la de portadores más ligeros tendrá más degeneración.

Evidentemente, las propiedades del semiconductor dependen de la temperatura. Se puede probar que los semiconductores con valores de $E_G/k_B T$ pequeños se comportan como no degenerados a temperaturas bajas ($T < 300K$), pero cambian a un comportamiento degenerado cuando las temperaturas a las que se encuentran son muy elevadas ($T \gg 400K$). En el rango de temperaturas donde los semiconductores son no degenerados (T ambiente) se llevan a cabo los cálculos de este trabajo.

Semiconductores extrínsecos

Un semiconductor intrínseco, al que se le añade cierta cantidad de impurezas (donadoras o aceptoras), es un semiconductor extrínseco. La densidad de portadores en este tipo de materiales depende fundamentalmente de la temperatura a la que se encuentra el sistema y de la concentración de impurezas que posee. A temperaturas bajas (T ambiente) y/o alta concentración de impurezas, la conductividad eléctrica se debe casi solamente a las impurezas; pero a temperaturas altas y/o densidad baja de impurezas la conductividad se debe a la densidad de estados intrínseca.

El TiO_2 es un semiconductor extrínseco por exceso de tipo-n, es decir, a temperatura ambiente apenas si muestra conductividad intrínseca. La conductividad que presenta se debe a la presencia de impurezas capaces de donar electrones a la banda de conducción del semiconductor, sobre todo a vacantes de átomos de oxígeno y a átomos de titanio

intersticiales [Janssen, 1984; Grätzel, 1989; Grätzel y Rotzinger 1985].

Según Grätzel los óxidos semiconductores pueden tener vacantes de oxígeno en su red lo que le confieren conducción electrónica [Grätzel, 1989]; la formación de dichas vacantes pueden representarse con la notación de Kroger-Vink como en las ecuaciones (3.13), (3.14) y (3.15).

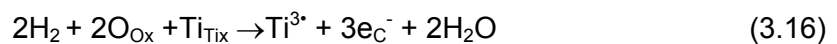


Donde O_O representa un anión de oxígeno en su lugar de la red y V_O la vacante del anión, esta última actúa como donador de electrones en el semiconductor ionizándose en dos pasos consecutivos según se indica a continuación, por lo que el material se comporta como un semiconductor tipo-n.



De este modo, óxidos como TiO_2 , WO_3 , $\alpha-Fe_2O_3$, etc. suelen tener una pequeña cantidad de vacantes aniónicas, siendo semiconductores tipo-n [Moser y Grätzel, 1982; Thurner, 1984; Grätzel, 1989].

En cualquier caso, el método más común para aumentar la conductividad del TiO_2 es calentarlo en presencia de hidrógeno, aunque existen otros de tipo electroquímico, la reducción de vacío o el dopado con átomos distintos (impurezas). La reducción con hidrógeno introduce átomos de Titanio intersticiales con múltiples donadores según la ecuación (3.16) [Janssen, 1984].



Siendo Ti_{TiX} y O_{Ox} átomos de titanio y oxígeno en la red cristalina del TiO_2 .

Los cálculos mediante la teoría de bandas para el caso de un semiconductor extrínseco en el límite de no degeneración, ofrecen una solución para la energía del nivel de Fermi respecto al techo de la banda de valencia (E_V) en función de la energía del fondo de la banda de conducción (E_C), la temperatura (T), la densidad efectiva de estados en la banda de conducción (N_C), la concentración de impureza donadora –supuestamente

monovalente- (N_D) y la energía de ionización de la impureza donadora (E_C-E_D). Esta aproximación (Ec. 3.17) es válida para temperatura ambiente [Shalimova, 1975].

$$F = E_C - k_B T \ln \left(\frac{N_C}{2N_D} + \sqrt{\left(\frac{N_C}{2N_D}\right)^2 + 2 \frac{N_C}{N_D} e^{\frac{E_C-E_D}{k_B T}}} \right) \quad (3.17)$$

En la región de bajas temperaturas, donde se cumple la condición $e^{\frac{E_C-E_D}{k_B T}} \gg N_C/N_D$, el nivel de Fermi viene dado por la ecuación (3.18).

$$F = E_C - \frac{E_C - E_D}{2} - \frac{k_B T}{2} \ln \left(\frac{2N_C}{N_D} \right) \quad (3.18)$$

Por tanto, en estas condiciones y a la temperatura del cero absoluto, el nivel de Fermi se halla en el centro entre el fondo de la banda de conducción y el nivel de la impureza donadora. Y a medida que aumenta la temperatura, pero en el rango de valores aún muy bajos, de modo que se cumple que $2N_C < N_D$, la energía de Fermi aumenta hasta un cierto valor máximo y luego comienza a disminuir. En esta zona la energía de Fermi depende de la temperatura y se conoce como “región de ionización débil de la impureza” (Fig. 3.3). Un aumento superior de temperatura va acompañado del crecimiento de N_C y, en la región de $2N_C > N_D$, el nivel de Fermi sigue descendiendo. A tal desplazamiento del nivel de Fermi corresponde una dependencia de temperatura exponencial de la concentración de electrones (Ec. 3.19).

$$n = \frac{N_C N_D}{2} e^{-\frac{E_C-E_D}{2k_B T}} \quad (3.19)$$

Un aumento aún mayor de temperatura produce un aumento de electrones intrínsecos en la banda de conducción lo que hace que su concentración sea comparable a la concentración de la impureza, por lo que las dos expresiones anteriores no serían válidas.

En el caso extremo de temperaturas suficientemente altas, para las que se verifique que $\exp((E_C - E_D)/k_B T) \ll N_C/N_D$, la ecuación de la energía de Fermi se aproxima a la dada por la expresión (3.20).

$$F = E_C + k_B T \ln \frac{N_D}{N_C} \quad (3.20)$$

Lo que se corresponde con el caso de ionización prácticamente completa de la impureza, $n \approx N_D$, y la concentración de electrones en la banda de conducción no depende de la temperatura sino de la concentración de impurezas que contenga. Esta región de temperaturas se denomina “región de saturación de la impureza” (Fig. 3.3).

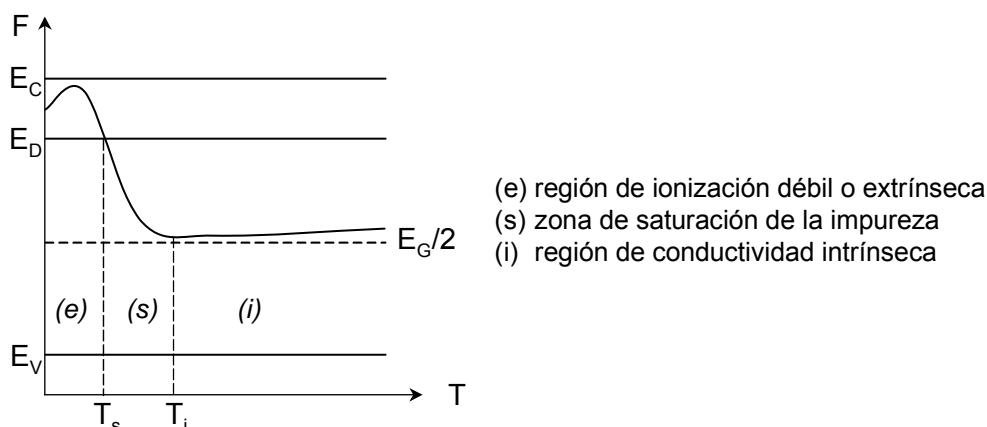


Figura 3.3. Nivel de Fermi en función de la temperatura en un semiconductor extrínseco tipo-n.

Un semiconductor compuesto de partículas de dimensiones coloidales ($10 \text{ nm} < \text{diámetro} < 1000 \text{ nm}$) no puede considerarse como una estructura infinita de átomos dispuestos tridimensionalmente. La estructura de bandas de tales partículas puede desarrollarse entre un punto de vista de sistemas de átomos individuales y otro de sólidos de extensión infinita [Brus, 1986; Wolkenstein, 1977; Lewis y Rosenbluth, 1989; Grätzel, 1989].

En un sólido semiconductor (quasi) infinito el número de estados permitidos de su correspondiente estructura de bandas es muy grande, y la diferencia de energía entre distintos estados es muy pequeña, de modo que las bandas aparecen como un espectro continuo de estados. En sistemas semiconductores suficientemente pequeños, como los que se estudian en este trabajo, se producen los fenómenos conocidos como de “efectos de cuantización de tamaño” (quantum size effects) [Bahnmann y col., 1987; Brus, 1984] según los cuales la energía para crear un par electrón-hueco en la partícula es mayor que para hacerlo en los cuerpos sólidos semiconductores (Fig. 3.4).

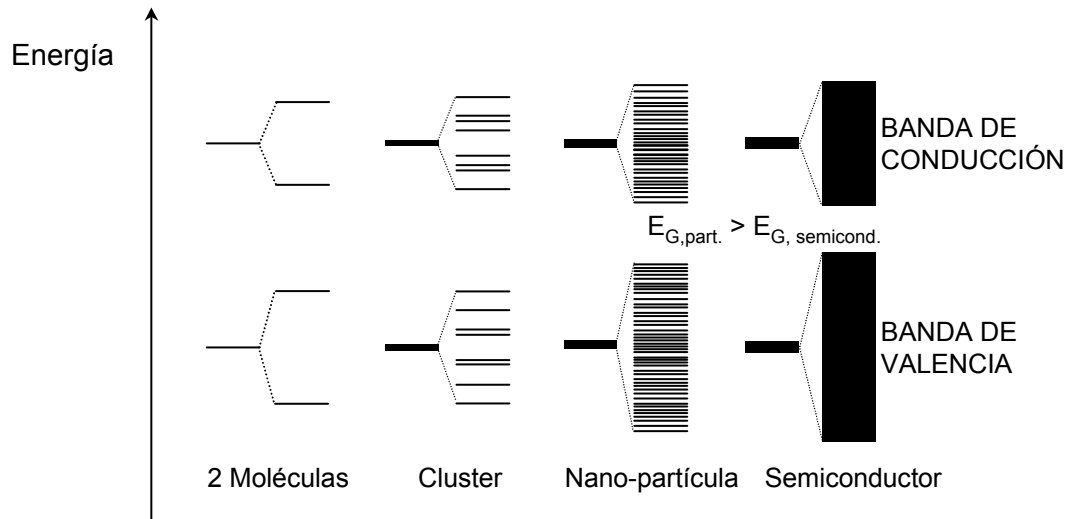


Figura 3.4. Diagrama de bandas para sistemas de distinto tamaño [Bahnmann y col., 1987].

Utilizando un modelo unidimensional de “partícula en una caja” Brus obtiene el incremento de la energía de ancho de banda comparada con la del sólido indefinido (ΔE_G) [Brus, 1986, 1984b y 1983].

$$\Delta E_G = \frac{0.5\hbar^2\pi^2}{a} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{\epsilon \cdot a} \quad (3.21)$$

donde $\hbar = h / 2\pi$

a = radio de la partícula

ϵ = constante dieléctrica del material

e = carga eléctrica del electrón

Es un hecho que la estructura de bandas de un semiconductor, en un material que compone un sistema de partículas coloidales o nanopartículas depende del tamaño de partícula y de la masa efectiva del electrón (m_e^*) dentro de las mismas. Sólo un conjunto finito y discreto (cuantizado) de estados electrónicos son los permitidos por la interacción interatómica en la pequeña partícula, en contraste con la distribución continua de estados permitidos que aparecía en un sólido semiconductor de extensión ilimitada [Grätzel, 1989] (Fig. 3.4).

Los cálculos en este tipo de sistemas, indican que los estados electrónicos para energías cercanas a los extremos de cada banda, son un conjunto de estados discretos que se

aproximan a un continuo cuando los diámetros de partícula son muy elevados [Brus, 1984]. Por tanto, las propiedades de absorción de luz, de interacción con fotones, y fenómenos electrónicos en un semiconductor coloidal dependen del tamaño de partícula.

Es de gran importancia tener en cuenta el tamaño de las partículas, no sólo por lo que se ha descrito con anterioridad sino porque los efectos físicos debidos a su superficie adquieren un interés prioritario en las dispersiones de partículas (Fig. 3.4). En el epígrafe 3.2.2 se describe este tipo de fenómenos.

3.2.2. LA REGIÓN ESPACIAL DE CARGA (R.E.C.)

Hasta ahora se ha considerado el semiconductor como una red periódica ilimitada. Pero cualquier cristal real tiene una superficie que producirá uno o más niveles localizados en la banda prohibida [Shalimova, 1975; Smith, 1978; Garret y Brattain, 1955; Lewis y RosenBulth, 1989; Kittel, 1986; Wolkenstein, 1977]. Los estados localizados en la superficie se pueden producir de dos formas distintas. Pueden ser intrínsecos a la superficie del cristal o pueden deberse a la pérdida de periodicidad de la red cristalina en la superficie. Los primeros se conocen como estados intrínsecos de Tamm y los otros como estados de Schockley o estados superficiales extrínsecos. Estos últimos pueden introducirse durante el proceso de formación de la interfase, bien mediante defectos superficiales, o bien por el enlace de átomos de una fase con átomos de otra diferente. Otra fuente de estados superficiales extrínsecos es la adsorción superficial de impurezas iónicas.

Aunque los efectos de superficie suelen ser despreciados al tratar un problema de semiconductores finitos, como ocurre en el caso de uniones entre ellos, realmente se necesitan superficies tan sumamente perfectas, para que el número de estados superficiales sea despreciable, que en la práctica no existen. Un ejemplo típico es el de una superficie con 10^{15} átomos por cm^2 , mientras que 10^{11} estados superficiales por cm^2 pueden alterar radicalmente sus propiedades eléctricas.

Para conocer las propiedades fundamentales de los estados superficiales de un semiconductor, consideremos el caso de la superficie de un semiconductor cualquiera. La superficie del mismo es una región donde existe una doble capa espacial de carga eléctrica cuyo origen puede deberse a diferentes causas, como la adsorción preferencial de iones de un signo, el alineamiento de átomos o moléculas adsorbidas con un

determinado momento dipolar eléctrico, etc. [Garret y Brattain, 1955].

Si se considera que el campo eléctrico externo aplicado al semiconductor es cero, entonces la densidad de carga neta en la región superficial será cero. En un metal dicha carga puede compensarse por la alta densidad de electrones y huecos en la vecindad de la superficie, cuyo movimiento permite anular la carga en dicha zona. En un semiconductor, al menos una parte de electrones y huecos tienden a difundirse en una región espacial de carga relativamente ancha, cumpliendo las exigencias combinadas de la electrostática y la mecánica estadística. Al mismo tiempo, puede haber una población adicional de electrones y huecos confinados en las cercanías de la superficie, de manera que no se puede esperar que cumpla las consideraciones estadísticas, propias de la mayor parte del sólido semiconductor.

En la región espacial de carga confinada en la superficie, se distingue entre dos tipos de cargas superficiales: (1) la parte de carga que está en contacto eléctrico con la banda de conducción o de valencia, se denomina “región espacial de carga” (R.E.C.) y contiene los estados de carga superficial; y (2) la región espacial de carga que se extiende formando el resto de la doble capa espacial de carga eléctrica. La zona (1) está sujeta a cambios relativamente lentos asociados a procesos de recombinación en la superficie.

El exceso de carga superficial en la R.E.C. se obtiene a continuación como función del potencial superficial (diferencia entre el potencial electrostático de la superficie y el potencial en el interior del semiconductor), de los niveles de Fermi de electrones y huecos, así como la forma de la región espacial de carga (dependencia del potencial con la distancia).

En el caso de un semiconductor que a temperatura ambiente tiene las impurezas (aceptoras o donadoras) completamente ionizadas en todo punto, la carga espacial se puede expresar en términos de la concentración local de electrones (n) y de huecos (p). Si la concentración de impurezas es lo suficientemente baja como para que no exista degeneración en los estados de electrones o huecos, se cumple la estadística de Boltzmann (Ec. 3.8), y por tanto las ecuaciones (3.22.a) y (3.22.b).

$$n = n_i e^{\beta(\psi - F_n)} \quad (3.22.a)$$

$$p = n_i e^{\beta(F_p - \psi)} \quad (3.22.b)$$

donde:

F_p, F_n = niveles de Fermi de huecos y electrones, respectivamente.

ψ = potencial electrostático en el semiconductor.

n_i = concentración intrínseca de portadores en el semiconductor.

$\beta = e/k_B T$.

Los niveles de Fermi tienen las propiedades de los potenciales electroquímicos [Reiss, 1985], y en equilibrio termodinámico, se establece que dichos potenciales son uniformes en todo el sistema y constantes en la superficie cumpliendo la condición (3.23) [Garret y Brattain, 1955].

$$F_p = F_n = F_0 \quad (3.23)$$

F_0 es la energía de Fermi en el interior del semiconductor.

En el equilibrio, el potencial electrostático es uniforme a través de todo el semiconductor excepto en la superficie. Su comportamiento en la superficial viene dado por la resolución de la ecuación de Poisson (Ec. 3.24).

$$\nabla^2 \psi = -\frac{4\pi\rho_q}{\epsilon\epsilon_0} \quad (3.24)$$

$$\rho_q = (p - p_0) - (n - n_0) \quad (3.25)$$

siendo ρ_q la densidad volumétrica de carga en cada punto del semiconductor, que a su vez depende de la diferencia de concentración de portadores de carga entre la superficie (n, p) y el interior (n_0, p_0).

En materiales semiconductores es importante considerar distribuciones de estados estacionarios que, aunque no corresponden a un equilibrio termodinámico, están suficientemente próximos al equilibrio como para considerar configuraciones de quasi-equilibrio. En un semiconductor de alta resistividad, los portadores de carga presentan vidas medias suficientemente largas como para que el potencial electroquímico del sistema se pueda considerar constante [Garret y Brattain, 1955]. Por ello, cada nivel de Fermi será uniforme en todo el sistema. Incluso para los estados estacionarios superficiales, cada energía de Fermi es constante en la R.E.C. aunque diferente a la del interior del material (F_p y $F_n \neq F_0$). Esta consideración es válida siempre que la longitud de difusión de los portadores sea grande comparada con el espesor de la R.E.C., y que las

corrientes de portadores hacia o desde la superficie no sean muy grandes ($k_B T/e$ suficientemente pequeño) [Garret y Brattain, 1955].

No se puede suponer que F_p y F_n sean independientes, ya que la condición de electroneutralidad de carga en el semiconductor impone una relación de dependencia entre ellos, como se demuestra en lo sucesivo.

Para obtener la configuración de carga en términos de F_p y F_n se utilizan las ecuaciones (3.22) y (3.25).

$$\rho_q = en_i \left[e^{\beta(\psi_0 - F_0)} - e^{\beta(F_0 - \psi_0)} + e^{\beta(F_p - \psi)} - e^{\beta(\psi - F_p)} \right] \quad (3.26)$$

Siendo ψ_0 el potencial electrostático en el interior del semiconductor.

Al introducir la expresión (3.26) en la ecuación de Poisson (3.24) se obtiene una ecuación diferencial de segundo orden. Dicha ecuación se puede integrar suponiendo que ψ varía en la dirección perpendicular al plano de la superficie, siendo x la distancia al mismo en dicha dirección ($x=0$ en la superficie y $x>0$ hacia el interior del semiconductor). Si además se cumplen las condiciones de contorno (Ecs. 3.27.a y 3.27.b) del potencial ψ , se obtiene la ecuación del potencial del semiconductor como función de las características del material (Ec. 3.28).

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)_{x=\infty} = 0 \quad (3.27.a)$$

$$(\psi)_{x=\infty} = \psi_0 \quad (3.27.b)$$

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{2}{\beta L_D} F(y, \lambda, P, N) \quad (3.28)$$

Los parámetros L_D , N , P , y λ que aparecen en (3.28) vienen dados por las relaciones de (3.29).

$$\begin{aligned} L_D &= \left(\frac{\epsilon \epsilon_0}{2\pi en_i \beta} \right)^{1/2}; \quad y = \beta(\psi - \psi_0) \\ N &= \beta(F_n - F_0); \quad P = \beta(F_p - F_0) \\ \lambda &= \left(\frac{p_0}{n_0} \right)^{1/2}; \quad n_0 \cdot p_0 = n_i^2 \end{aligned} \quad (3.29)$$

Y la función $F(y, \lambda, P, N)$ viene dada por:

$$F(y, \lambda, P, N) = \mp \left[y(\lambda - \lambda^{-1}) + \lambda e^P (e^{-y} - 1) + \lambda^{-1} e^{-N} (e^y - 1) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.30)$$

Se elige el signo – de F cuando “y” es positivo y viceversa. El parámetro L_D tiene dimensiones de longitud y se denomina longitud característica del semiconductor, o longitud de Debye.

La ecuación (3.28) da la variación del potencial en las cercanías de la superficie del semiconductor. Expresión que se utiliza para obtener la densidad superficial de carga o exceso de carga que aparece en la superficie del semiconductor (Γ_n y Γ_p), definido como la diferencia entre la cantidad de portadores (e^- ó h^+) en la R.E.C. y la cantidad que habría si la fase fuera homogénea.

Las concentraciones de portadores en el interior de la R.E.C. en estado estacionario (p^* y n^*) se obtienen haciendo uso de las ecuaciones (3.9) y (3.10).

$$p^* = p_0 e^P \quad (3.31.a)$$

$$n^* = n_0 e^{-N} \quad (3.31.b)$$

Con las ecuaciones (3.22), (3.28) y (3.31) se obtiene las ecuaciones (3.32.a) y (3.32.b) de exceso de carga en la superficie del semiconductor.

$$\Gamma_p = \int_0^\infty (p - p^*) dx = -\frac{n_i L_D \lambda e^P}{2} \int_0^Y \frac{(e^{-y} - 1)}{F(y, \lambda, P, N)} dy \quad (3.32.a)$$

$$\Gamma_n = \int_0^\infty (n - n^*) dx = -\frac{n_i L_D \lambda^{-1} e^{-N}}{2} \int_0^Y \frac{(e^y - 1)}{F(y, \lambda, P, N)} dy \quad (3.32.b)$$

Donde Y es el valor que $y(x)$ adquiere en la superficie: $Y = \beta(\psi_s - \psi_0)$; $\psi_s = \psi(\text{superficie})$.

Por tanto, la densidad total de carga superficial debida al exceso de electrones y huecos en la R.E.C. es:

$$e(\Gamma_p - \Gamma_n) = e n_i L_D F(y, \lambda, P, N) \quad (3.33)$$

La condición de electroneutralidad de carga en el semiconductor ($\rho = 0$) establece la siguiente relación (Ec. 3.34) entre los niveles de Fermi (F_p y F_n).

$$\frac{e^{-N} - 1}{e^P - 1} = \frac{p_0}{n_0} = \lambda^2 \quad (3.34)$$

Para conocer la forma de la región espacial de carga requiere (Ec. 3.33 para la expresión de carga ó Ec. 3.28 para la del potencial) hay que resolver las integrales que aparecen en la ecuaciones (3.32.a y 3.32.b). Tales integrales no tienen una solución analítica. Por este motivo, se opta por resolver alguna de las integrales, ya que ambas son equivalentes, en distintas regiones para obtener, por zonas, el comportamiento global del potencial en la R.E.C. resolviéndola dentro de los límites de cada zona de manera más sencilla.

Las regiones se clasifican según el valor de la variable “y”:

- (i) $0 < |y| \ll 1$
- (ii) (a) $y \ll -1$; $\frac{-e^{-y}}{y} \ll \lambda^{-2}e^{-P}$ (λ es suficientemente pequeño)
- (b) $y \gg 1$; $\frac{e^y}{y} \ll \lambda^2e^N$ (λ es suficientemente grande)
- (iii) (a) $y \ll -1$; $\lambda < 1$
- (b) $y \gg 1$; $\lambda > 1$

Las soluciones del potencial en estos tres casos se indican a continuación.

(i) Cuando se verifica la condición $0 < |y| \ll 1$, la función $F(y, \lambda, P, N)$ se puede desarrollar como una serie de potencias hasta segundo orden de las exponenciales que en ella aparecen (Ec. 3.35).

$$F(y, \lambda, P, N) \xrightarrow{0 < |y| \ll 1} \mp y \left[\frac{1}{2} (\lambda^{-1} - \lambda) + \lambda e^P \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.35)$$

Utilizando la expresión (3.28) se tiene la siguiente relación entre el potencial y la distancia:

$$x = \mp \frac{L_D}{2 \left[\frac{1}{2} (\lambda^{-1} - \lambda) + \lambda e^P \right]^{\frac{1}{2}}} \int_0^y \frac{1}{y} dy \xrightarrow{y \rightarrow 0} \infty \text{ (logarítmicamente)} \quad (3.36)$$

De este resultado se deduce que cuando $0 < |y| = |\beta(\psi - \psi_0)| \ll 1$, la región espacial de carga se extiende infinitamente hacia el interior del semiconductor. En esta región el potencial (ψ) cambia exponencialmente con la distancia hasta acercarse al potencial del interior del semiconductor (ψ_0) y sus propiedades de superficie se parecen mucho a las del interior del semiconductor.

(ii) Esta región utiliza las condiciones de desigualdad anteriores para simplificar la función $F(y, \lambda, P, N)$ en los dos casos (a y b) a la ecuación (3.37).

$$F \rightarrow [(\lambda^{-1} - \lambda)y]^{\frac{1}{2}} \quad (3.37)$$

Esta región se conoce como zona parabólica porque se obtiene una dependencia del potencial (ψ) con el cuadrado de la distancia (x), tal y como se puede comprobar en las ecuaciones (3.38) y (3.39).

$$x_1 - x \xrightarrow{y \ll -1; \frac{-e^{-y}}{y} \ll \lambda^{-2} e^{-P}} L_D \lambda^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{\lambda^2}{2} \right) [(-y)^{\frac{1}{2}} - (-y_1)^{\frac{1}{2}}]; \quad x \in \text{(ii)} \quad (3.38)$$

$$x_1 - x \xrightarrow{y \gg 1; \frac{e^y}{y} \ll \lambda^2 e^N} L_D \lambda^{-\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{\lambda^{-2}}{2} \right) [(y)^{\frac{1}{2}} - (y_1)^{\frac{1}{2}}]; \quad x \in \text{(ii)} \quad (3.39)$$

Donde x_1 es el límite interno de la región (ii), e $y_1 = y(x_1)$.

(iii) En esta zona, la más cercana al límite superficial, se obtienen las siguientes aproximaciones para $F(y, \lambda, P, N)$ en ambos casos (a y b).

$$F \xrightarrow{\lambda < 1; y \ll -1} (\lambda e^P e^{-y})^{\frac{1}{2}}; \quad \text{caso (a)} \quad (3.40)$$

$$F \xrightarrow{\lambda > 1; y \gg 1} (\lambda^{-1} e^{-N} e^y)^{\frac{1}{2}}; \quad \text{caso (b)} \quad (3.41)$$

Tales expresiones permiten integrar la ecuación (3.28) para obtener las soluciones (3.42) y (3.43).

$$x_2 - x \xrightarrow{\lambda < 1; y \ll -1} L_D \lambda^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{P}{2}} \left(e^{\frac{y}{2}} - e^{\frac{y_1}{2}} \right); \quad x \in \text{región (iii)} \quad (3.42)$$

$$x_2 - x \xrightarrow{\lambda > 1; y \gg 1} L_D \lambda^{\frac{1}{2}} e^{\frac{N}{2}} \left(e^{-\frac{y}{2}} - e^{-\frac{y_1}{2}} \right); \quad x \in \text{región (iii)} \quad (3.43)$$

Siendo x_2 el límite interno de la región (iii), e $y_2 = y(x_2)$.

Dichas expresiones indican que el potencial (ψ) crece en valor absoluto de forma logarítmica a medida que aumenta la distancia de separación desde la superficie (x); y cuando se cumple $y \ll -1$ entonces el potencial se hace cada vez más opuesto a ψ_0 ; mientras que cuando $y \gg 1$ el potencial aumenta con el mismo signo que ψ_0 .

En esta zona cabe destacar el caso (iii.a), donde $y \ll -1$, en él la contribución de carga en la R.E.C. procede de portadores de carga de signo opuesto a los que dominan en el interior del semiconductor. Es lo que se conoce como fenómeno de inversión de carga en la interfase del semiconductor (Fig. 3.5).

Por otro lado, el caso estudiado como (iii.b) es el opuesto, $y \gg 1$, la carga en la superficie se debe a los portadores que predominan en el seno del semiconductor, en tal caso se tiene un proceso de enriquecimiento de carga en la superficie (Fig. 3.6).

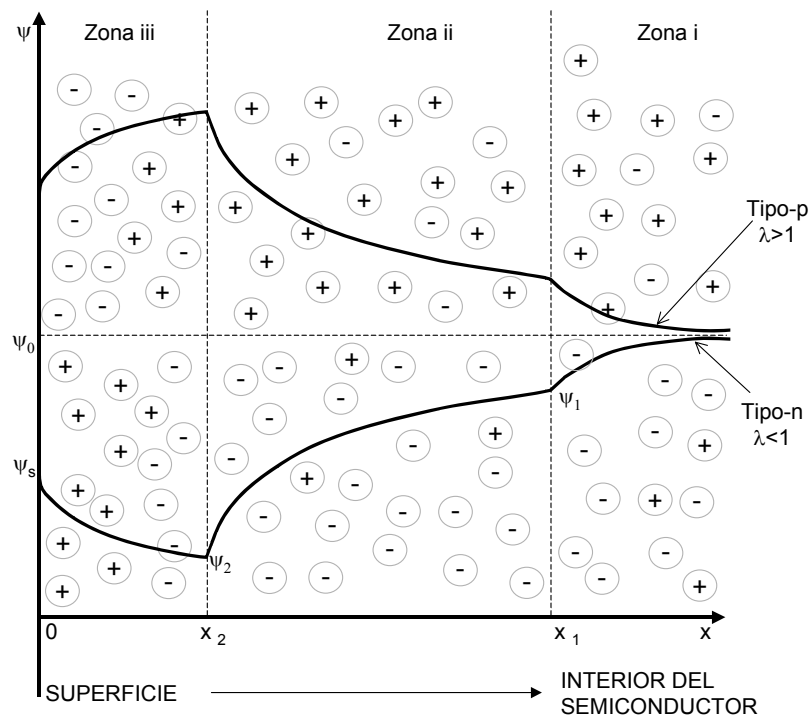


Figura 3.5. Diagrama de potencial electrostático en un semiconductor (tipo-p y tipo-n) durante un proceso de inversión de carga.

La capa de inversión o de enriquecimiento de carga que hay próxima a la superficie del semiconductor es muy delgada (Ec. 3.42 y 3.43) en comparación con la longitud característica del mismo (L_D) y la caída de potencial a su través es insignificante comparada con la que hay en la zona parabólica (zona iii). En cualquier caso, hay que tener presente que la mayoría de la carga positiva (en un semiconductor tipo-n) o de carga negativa (en uno tipo-p) puede estar concentrada en la capa de inversión.

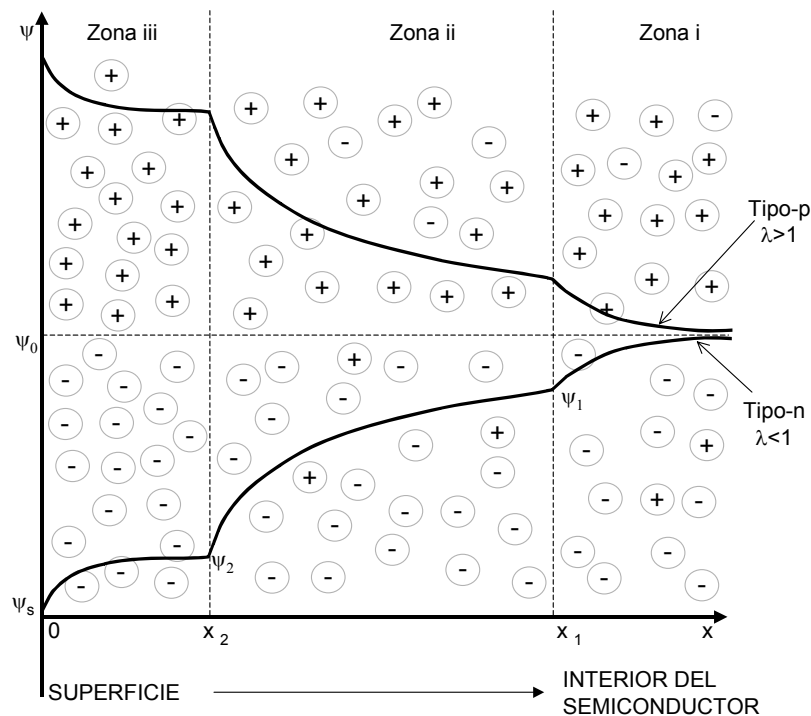


Figura 3.6. Diagrama de potencial electrostático en un semiconductor (tipo-p y tipo-n) durante un proceso de enriquecimiento de carga.

Según se ha indicado, la carga volumétrica dentro del semiconductor atrae a los portadores hacia la región superficial formando una capa doblemente cargada [Wolkenstein, 1977; Shalimova, 1975; Garret y Brattain, 1955]. En un metal, donde la concentración de electrones libres por unidad de volumen es de 10^{22} cm^{-3} , la neutralidad de carga superficial ocurre a la distancia de 10^{-7} cm . Una capa tan delgada no puede influir sensiblemente sobre las propiedades de todo el cristal. Pero en un semiconductor, como por ejemplo el Germanio dopado, la concentración de niveles superficiales por unidad de volumen es de 10^{11} cm^{-2} ; cuando la concentración de portadores es del orden de 10^{15} cm^{-3} la carga superficial se neutraliza a una distancia de 10^{-4} cm , mientras que en el Ge intrínseco se produce a la distancia de 0.1 mm . Por tanto, la existencia de la carga superficial en los semiconductores modifica su esquema energético en la región presuperficial [Lewis y Rosenbluth, 1989; Janssen, 1984].

La formación de la región espacial de carga de un semiconductor tipo-n tiene lugar cuando aparecen ciertos niveles aceptores en la superficie dispuestos por debajo del nivel de Fermi del interior del semiconductor.

Para una determinada densidad de estados superficiales, cuando éstos se llenan completamente de electrones, aparece una densidad de carga superficial negativa. En tal caso, en la superficie se encuentra una capa de carga negativa, y la zona inmediatamente anterior a ésta (zona pre-superficial) es una región empobrecida que posee una densidad de carga positiva, lo cual origina un campo eléctrico que va dirigido hacia la superficie del semiconductor. Dicho campo en la capa pre-superficial da lugar a la flexión de las bandas de energía cerca de la superficie del semiconductor (Fig. 3.7, izquierda). Si el potencial superficial es ψ_s , entonces la magnitud de la flexión de las bandas es igual a $e \cdot \psi_s$.

Si, a causa de la existencia de los estados superficiales, las bandas del semiconductor tipo-n se flexionan hacia valores de energía inferiores, entonces se forma la región de enriquecimiento de carga (Fig. 3.7, derecha). En este caso la concentración de portadores mayoritarios (electrones) en la superficie es mayor que en el interior del sólido.

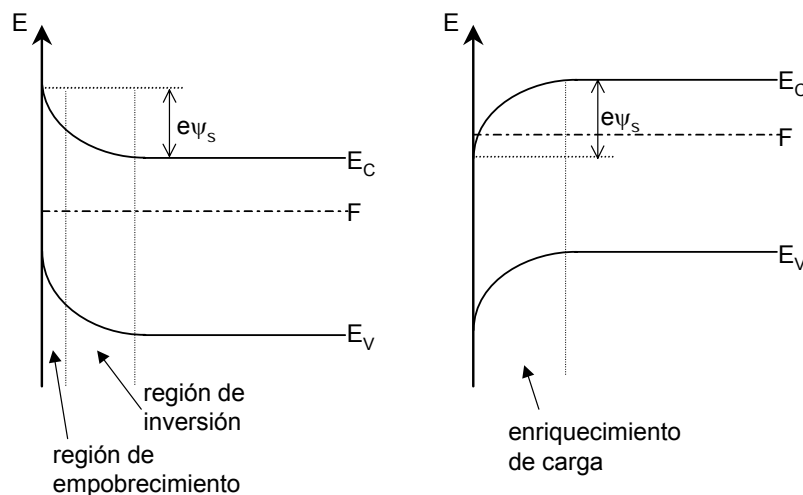


Figura 3.7. Diagrama de bandas de la superficie de un semiconductor tipo-n: inversión de carga (izda.) y enriquecimiento de carga (dcha.).

En un semiconductor tipo-p el empobrecimiento se observa cuando en la superficie se capturan huecos y las bandas se flexionan hacia abajo, mientras que al capturar electrones tiene lugar el enriquecimiento, y las bandas se curvan hacia arriba.

Este tratamiento de la superficie, que caracteriza la interfase de un semiconductor, se utilizará en lo sucesivo para comprender y analizar los fenómenos que tienen lugar cuando un semiconductor tipo-n se pone en contacto con un electrolito.

3.2.3. UNIÓN p-n EN LA REGIÓN ESPACIAL DE CARGA

Para analizar la interfase formada entre una superficie semiconductor y un electrolito acuoso, es necesario abordar primero la interfase entre dos semiconductores, uno de tipo-p y otro de tipo-n. En este caso, se trata del caso general de una unión p-n abrupta formada en el límite de las regiones de conducción del semiconductor [Shalimova, 1975; Garret y Brattain, 1955; Smith, 1978].

Cuando el semiconductor tipo-p se une con uno tipo-n, la región aceptora de electrones entra en contacto con la zona donadora de electrones, y se produce una difusión mutua de portadores de carga mayoritarios, la cual depende de los coeficientes de conducción eléctrica de ambos materiales. Los electrones fluirán desde la banda de conducción de la región tipo-n a la banda de valencia de la región tipo-p, y el desplazamiento de huecos se dará en sentido contrario como consecuencia del campo eléctrico que aparece en la zona de unión (Fig. 3.8, izquierda).

Tales flujos de difusión dan lugar a una separación de cargas, produciendo una densidad volumétrica de carga, que será positiva en la zona tipo-n y negativa en la tipo-p; por lo que en la región de contacto de los semiconductores aparece un campo eléctrico local (E_i) dirigido de la región tipo-n a la región tipo-p (Fig. 3.8, derecha). Bajo la acción de este campo se origina la deriva de huecos de la región n a la región p y de electrones en sentido inverso.

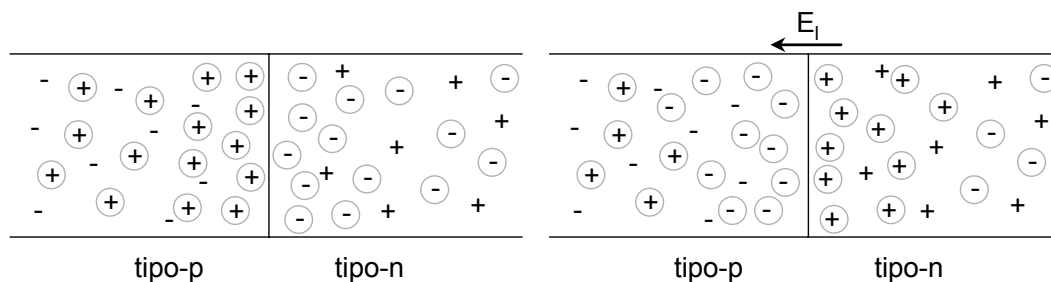


Figura 3.8. Esquema de portadores de carga en una unión p-n, antes de la difusión de portadores de carga (izda.) y después de la difusión (dcha.).

El intercambio de portadores entre ambas regiones continuará hasta que la corriente de deriva de portadores minoritarios se iguale a la corriente de difusión de portadores mayoritarios. Como resultado final se tiene un estado de equilibrio para el cual la corriente total a través de la unión es igual a cero, los valores de energía del fondo de la

banda de conducción y el techo de la banda de valencia se aproximan hasta igualarse en la interfase cuando se alcanza el equilibrio. Tal equilibrio se caracteriza por la idéntica posición del nivel de Fermi en todo el sistema (Fig. 3.9) [Shalimova, 1975; Smith, 1978].

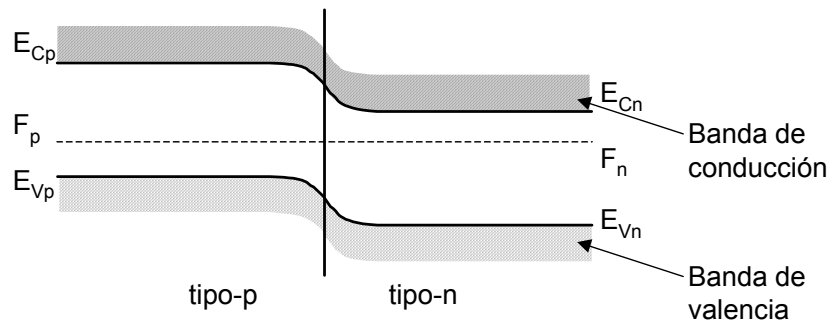


Figura 3.9. Diagrama de bandas de la unión p-n en el equilibrio.

3.3. INTERFASE SEMICONDUCTOR/ELECTROLITO

3.3.1. SEMICONDUCTOR EN CONTACTO CON UN FLUIDO

La interfase semiconductor-electrolito (s-e) es un sistema físico-químico cuyo comportamiento fenomenológico puede asemejarse a la interfase creada durante la unión p-n de dos semiconductores [Fernández-Nieves y de las Nieves, 1998b; Janssen, 1984; Ulrika Björkstén, 1995].

Las analogías existentes entre ambos tipos de interfase son:

- En cada una de las fases que se ponen en contacto existe cierta concentración de portadores de carga libres que pueden moverse a través de la interfase.
- Para ambos casos las corrientes están relacionadas con la transferencia de carga a través de la interfase.

Sin embargo existen ciertas puntualizaciones que hay que tener en cuenta para realizar cálculos posteriores. Por un lado, las energías que caracterizan a la unión p-n son las de los niveles de Fermi de cada uno de los semiconductores involucrados en la unión. Son energías referidas, como todas las que se definen en física, al vacío. Mientras que en la interfase s-e los potenciales están referidos a la escala electroquímica donde se definen los potenciales de los pares redox presentes en electrolito.

Por otro lado, en la unión p-n la transferencia de carga es pura, es decir, sin procesos químicos, mientras que en la interfase s-e la transferencia corresponde a transformaciones químicas del electrolito, del semiconductor, o de ambos a la vez. Por lo tanto, la naturaleza de la interfase s-e puede cambiar con el tiempo.

En este trabajo se tienen en cuenta estas observaciones para definir correctamente las magnitudes físicas y parámetros utilizados en los epígrafes siguientes. De manera que cuando se trate de energía de semiconductor y electrolito, ambas estarán definidas en el mismo sistema de referencia.

Los conceptos de niveles de Fermi y bandas de energía en el campo de física de semiconductores se pueden asimilar a potenciales redox, si se considera desde el punto de vista de la química de electrolitos. La equivalencia entre nivel de Fermi de un sólido y

potencial redox de un electrolito la introdujo por primera vez Gerischer en 1970, y más tarde fue ampliamente probada por Reiss, estableciendo que el nivel de Fermi y el potencial redox se corresponden con el potencial electroquímico del electrón en la fase en la que se encuentre [Gerischer, 1970; Reiss, 1985].

La energía libre de un electrolito que contiene un par redox viene dada por el potencial redox (E_{elec}), y la de los electrones en un semiconductor se caracteriza mediante la energía del nivel de Fermi del mismo (F_0) [Schiavello y Sclafani, 1989]. Cuando un semiconductor entra en contacto con un par redox, se alcanza finalmente un estado de equilibrio para el que la energía libre es constante en la interfase (Ec. 3.44), del mismo modo que se ha comentado para la unión p-n en el apartado 3.2.3 de este capítulo.

$$E_{\text{elec}} = F \quad (3.44)$$

Si F es la energía del nivel de Fermi del semiconductor en el equilibrio interfacial, es de esperar que en general se cumpla que $F \neq F^0$, donde F^0 es la energía de Fermi característica del semiconductor. El estado de equilibrio se alcanza mediante un proceso de transferencia de portadores de carga según el cual éstos tienden a alcanzar la fase de mínima energía. El movimiento de portadores origina un campo eléctrico en la interfase, similar al de la unión p-n (epígrafe 3.2.3), lo cual provoca la flexión de las bandas del semiconductor con una magnitud V_s (Fig. 3.11 y 3.12).

Antes del contacto entre ambas fases se pueden dar las siguientes situaciones: a) $F^0 = E_{\text{elec}}$ (Fig. 3.10), b) $F^0 > E_{\text{elec}}$ (Fig. 3.11), y c) $F^0 < E_{\text{elec}}$ (Fig. 3.12).

En el caso (a) no hay transferencia de carga en la interfase s-e, puesto que de partida existe equilibrio termodinámico (Fig. 3.10). Por consiguiente, no existe curvado de capas en la interfase debido a que el potencial superficial del semiconductor está igualado por la energía del par redox del electrolito.

Las predicciones sobre curvado de bandas y región superficial de carga de los epígrafes 3.2.2 y 3.2.3, se pone de manifiesto en los casos b) y c); ya que se trata de situaciones alejadas del equilibrio que tienden a alcanzarlo gracias al movimiento de portadores de carga en la interfase. En las figuras 3.11 y 3.12 se representa un esquema de las mismas [Schiavello y Sclafani, 1989].

En el caso (b) con un semiconductor tipo-n, los electrones fluyen hasta ocupar un estado de menor energía en el electrolito, lo cual produce un enriquecimiento de huecos en la región superficial del semiconductor que le hace tener, en esa zona, una energía libre superior a la inicial. De forma análoga se podría predecir el caso de un semiconductor tipo-p (Fig. 3.11), o del caso (c) para semiconductores tipo-n y tipo-p (Fig. 3.12).

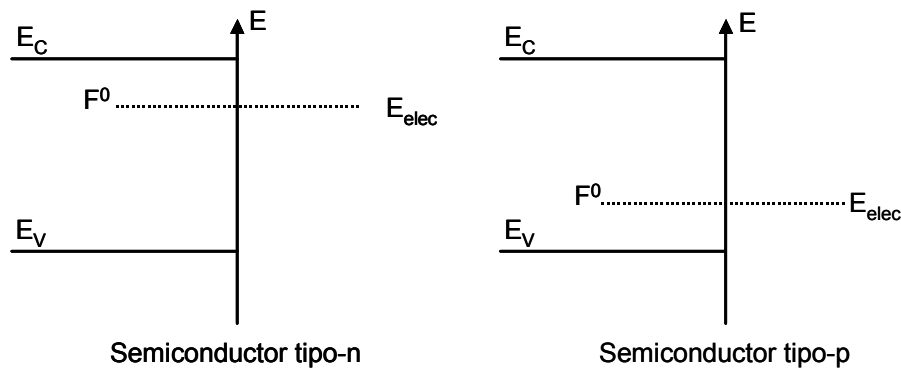


Figura 3.10. Diagrama de bandas del caso a).

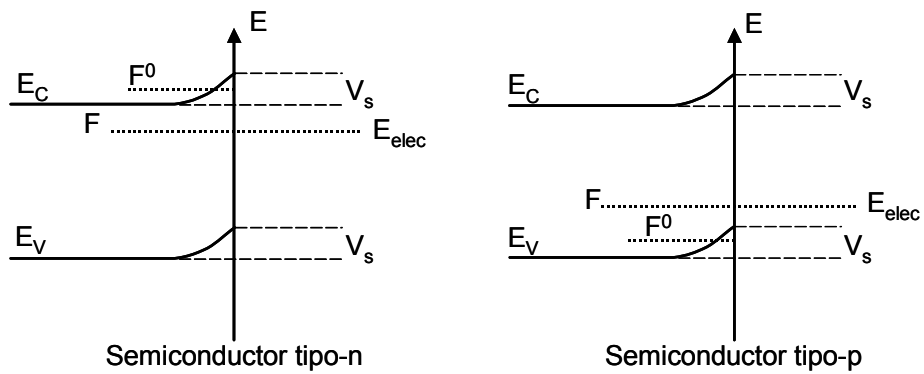


Figura 3.11. Diagrama de bandas del caso b).

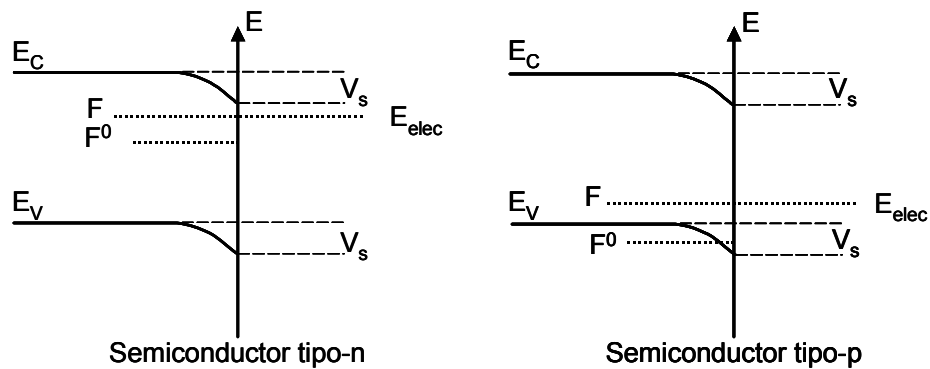


Figura 3.12. Diagrama de bandas del caso c).

3.3.2. NIVEL DE FERMÍ DE UN ELECTROLITO

Si el electrolito contiene iones capaces de intervenir en reacciones de transferencia de electrones, se puede caracterizar su energía libre a través de su potencial redox en condiciones estándar de temperatura (μ^0). El potencial electroquímico del electrolito (μ) obedece a un comportamiento tipo Nerst [Atkins, 1988; Morrison, 1980], dado por la expresión (3.45).

$$\mu = \mu^0 + \frac{k_B T}{e} \ln \left(\frac{[\text{ox.}]}{[\text{red.}]} \right) \quad (3.45)$$

Donde [ox.] y [red.] son las concentraciones molares de las especies oxidada y reducida, respectivamente (que ceden y aceptan electrones) durante el proceso.

La energía de Fermi de este sistema se encuentra multiplicando el potencial electroquímico (μ) por la carga del electrón ($-e$).

$$E_{\text{elec}} = -e \cdot \mu \quad (3.46)$$

De esta forma queda definida la energía de Fermi de un electrolito. Definición que podrá ser utilizada en relación con la energía de Fermi de un semiconductor tal y como se entiende en estado sólido.

3.4. SEMICONDUCTORES COLOIDALES

3.4.1. ESTRUCTURA DE BANDAS

La posición de las bandas y anchos de banda prohibida ha sido determinada para muchos materiales semiconductores en contacto con un electrolito a pH 1, mediante medidas de capacidad [Grätzel, 1989].

El diagrama de la figura 3.13 representa la energía interna de los sistemas, TiO_2 y ZnO . La energía libre de un par electrón-hueco es más pequeña que la energía del ancho de banda prohibida. Esto se debe a que los pares electrón-hueco tienen una entropía configuracional bastante significativa, que va creciendo a medida que aumenta el número de estados traslacionales accesibles a los portadores móviles en la banda de conducción o en la banda de valencia.

Cuando el semiconductor no es fotoexcitado, es decir, en oscuridad y en equilibrio termodinámico, el nivel de Fermi del sólido se corresponde con el potencial electroquímico del electrón en la banda de conducción (o del hueco en la banda de valencia). Dicho nivel referido al extremo superior de la banda de valencia viene dado por la ecuación (3.47), haciendo uso de la ecuación (3.20) con la aproximación de estados no degenerados.

$$F = E_C + k_B T \ln \left(\frac{C_e(\text{BC})}{N_C} \right) \quad (3.47)$$

La densidad de electrones de la banda de conducción se simboliza con $C_e(\text{BC})$ y la densidad efectiva de estados electrónicos de la banda de conducción es N_C . Para el TiO_2 se tiene que $m_e^* = 30 m_e$ [Grätzel, 1989] por lo que, según la ecuación (3.9.b), a una temperatura de 298 K, N_C vale $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

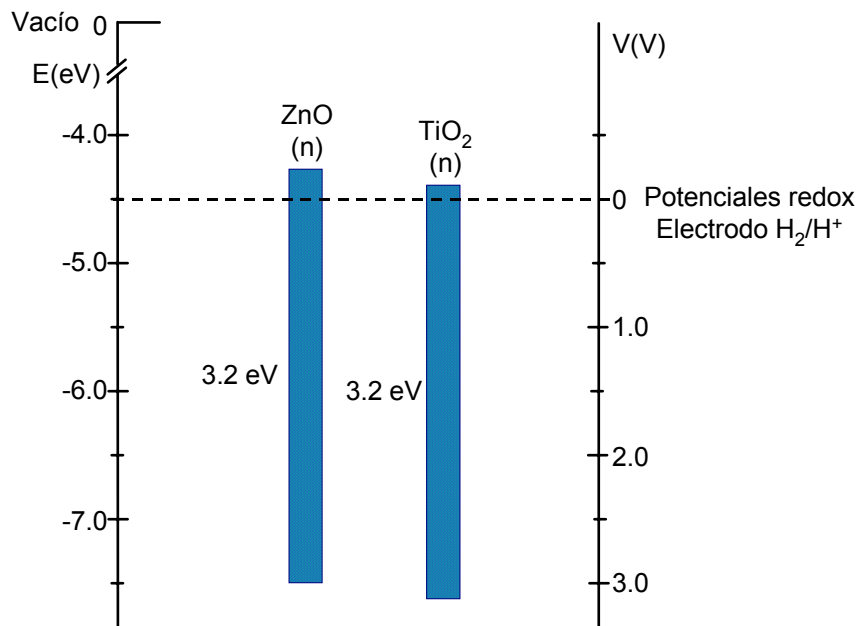


Figura 3.13. Ancho de banda prohibida de TiO₂ y ZnO, referida al vacío (izda.) y en la escala electroquímica (dcha.) [Grätzel, 1989].

3.4.2. INTERFASE SEMICONDUCTOR COLOIDAL - ELECTROLITO

Sea una suspensión coloidal de partículas semiconductoras en un electrolito. La generación de una región espacial de carga en la superficie requiere una transferencia de portadores de carga móviles entre el semiconductor y el electrolito. Para que se produzca tal transferencia de carga ha de existir en la disolución una especie electroactiva que actúe como aceptora o donadora de electrones. Tal reacción (redox) superficial requiere un campo eléctrico dentro de la partícula.

En la región espacial de carga del semiconductor, las bandas de conducción y de valencia pueden presentar cierta curvatura en la interfase (epígrafe 3.2). Si es un semiconductor tipo-n en contacto con un electrolito, se pueden presentar cuatro situaciones diferentes, analizadas según el apartado 3.2.2.

(a) No hay región espacial de carga y las bandas del semiconductor en la superficie se comportan de la misma manera que en el interior del semiconductor; constituyen una situación de banda plana (Fig. 3.14).

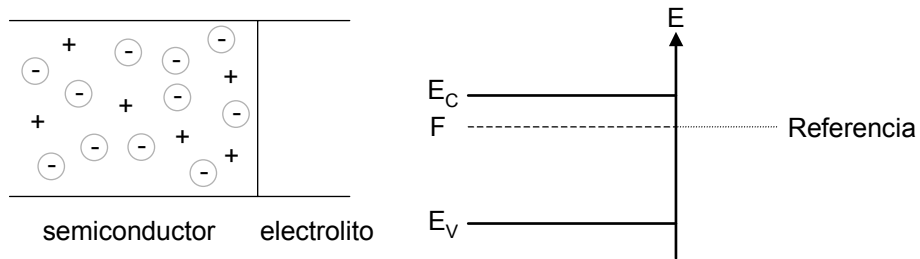


Figura 3.14. Banda plana en la interfase semiconductor tipo-n – electrolito.

(b) Cuando los portadores de carga mayoritarios se acumulan en la superficie del semiconductor, se tiene una capa de acumulación de portadores con el curvado de las bandas hacia energías aún más negativas que las que tenían en el interior del sólido (Fig. 3.15).

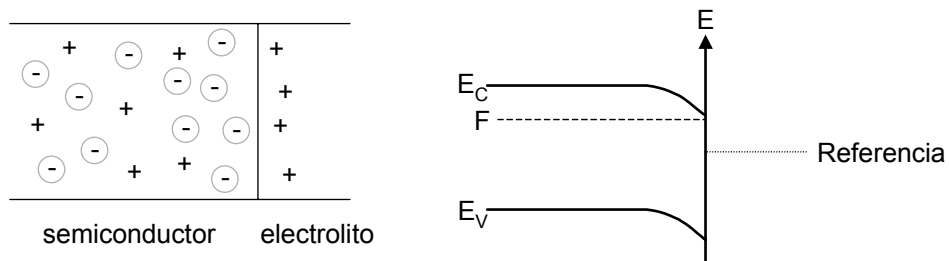


Figura 3.15. Capa de acumulación en la interfase semiconductor tipo-n – electrolito.

(c) Si los portadores mayoritarios del semiconductor se agotan porque han sido transferidos al electrolito, entonces se forma una capa de agotamiento, donde las energías aumentan debido a la presencia de portadores inmóviles de carga opuesta a las cargas libres mayoritarias (Fig. 3.16).

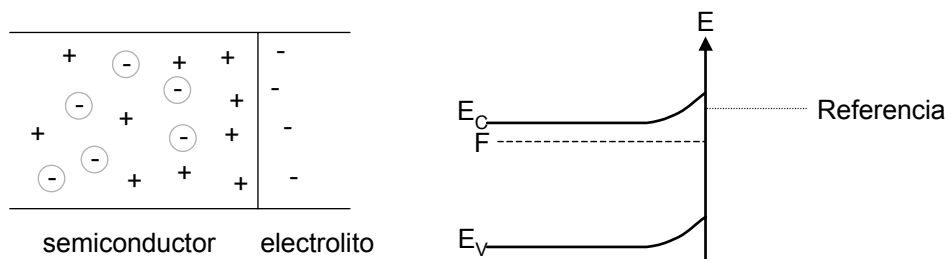


Figura 3.16. Capa de agotamiento en la interfase semiconductor tipo-n – electrolito.

(d) El agotamiento de portadores puede continuar hasta que la concentración de portadores de carga en la superficie baje hasta el nivel intrínseco del semiconductor. Y si se alcanza el equilibrio electrónico, la concentración de huecos en la zona superficial supera a la de electrones. Como consecuencia, el nivel de Fermi se acerca cada vez más a la banda de valencia, convirtiéndose de esta forma en un semiconductor tipo-p en la superficie, mientras que es tipo-n en su interior (Fig. 3.17). Este proceso se conoce como inversión de la carga.

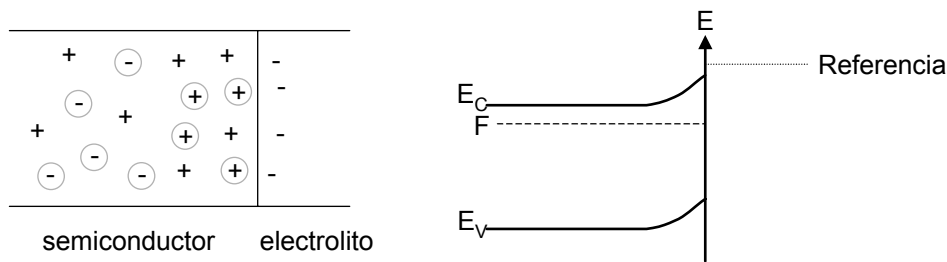


Figura 3.17. Capa de inversión de carga en la interfase semiconductor tipo-n–electrolito.

Consideraciones análogas pueden hacerse para evaluar un semiconductor tipo-p teniendo en cuenta que los portadores libres mayoritarios son huecos.

Cuando se establece el equilibrio termodinámico del sistema, los potenciales electroquímicos de las dos fases tienden a igualarse mediante un flujo electrónico entre el semiconductor (tipo-n) y el par redox del electrolito [Björkstén, 1995]. En el lado del electrolito este fenómeno da lugar a la formación de la capa de Helmholtz (H), correspondiente a la región comprendida entre la superficie del semiconductor y el plano de máxima aproximación de los iones del electrolito. La caída de potencial del electrolito tiene lugar exclusivamente en esta región. La capa difusa de Gouy-Chapman (D) se forma en la región inmediata hacia el electrolito. En el lado semiconductor de la interfase se forma una capa curvada, de empobrecimiento de portadores, debida al campo eléctrico inducido en esta región por la separación de portadores de carga (Fig. 3.18).

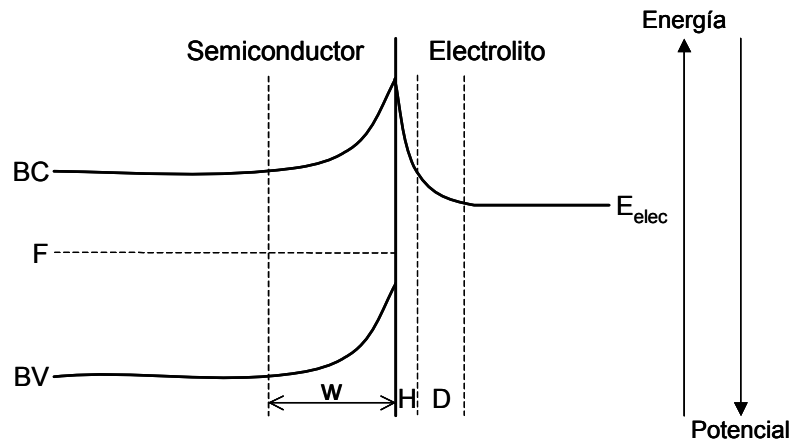


Figura 3.18. Diagrama de bandas en la Interfase semiconductor – electrolito. H: capa de Helmholtz, D: capa difusa de Gouy-Chapman [Björkstén, 1995].

La anchura de la región espacial de carga puede caracterizarse en términos de su espesor (w) y de la caída de potencial que se produce en esa zona ($\Delta\psi$). Según se ha explicado con anterioridad, existen tres tipos de comportamiento del potencial (ψ): en la capa más alejada de la interfase, el potencial ψ tiende asintóticamente al del interior (ψ_0); a continuación hay otra zona en la que ψ varía con el cuadrado de la distancia, y en la región más cercana a la interfase el potencial varía de forma logarítmica con la distancia (epígrafe 3.2.2).

Esta última región es muy delgada en comparación con su longitud de Debye y la caída de potencial en ella es insignificante en comparación con la que hay en la zona parabólica [Albery y Bartlett, 1984]. Por este motivo se puede suponer que sólo es relevante el comportamiento parabólico de la región espacial de carga. Usando la ecuación linealizada de Poisson-Boltzmann, Albery y Bartlett obtienen la distribución de potencial para una partícula esférica semiconductor [Albery y Bartlett, 1984]. La diferencia de potencial ($\Delta\psi$) entre el centro de la misma y un punto situado a una distancia x del centro viene dada por la ecuación (3.48).

$$\Delta\psi = \frac{k_B T}{6e} \left[\frac{x - (a - w)}{L_D} \right]^2 \left(1 + \frac{2(a - w)}{x} \right) \quad (3.48)$$

$$w = L_D \left(\frac{e\Delta\phi_{sc}}{k_B T} \right) \quad (3.49)$$

Siendo w el espesor de la región espacial de carga (Ec. 3.49), $\Delta\phi_{sc}$ la caída de potencial dentro de la zona curvada, a el radio de la partícula y L_D la longitud de Debye del semiconductor (Ec. 3.29). La longitud de Debye determina la curvatura de la región espacial de carga con anchura w . En materiales coloidales, una sola partícula puede tener dimensiones inferiores o del orden de magnitud de la longitud de Debye, lo cual daría lugar a un agotamiento total de portadores y por tanto una situación de ausencia de campo (Fig. 3.19) [Wolkenstein, 1977].

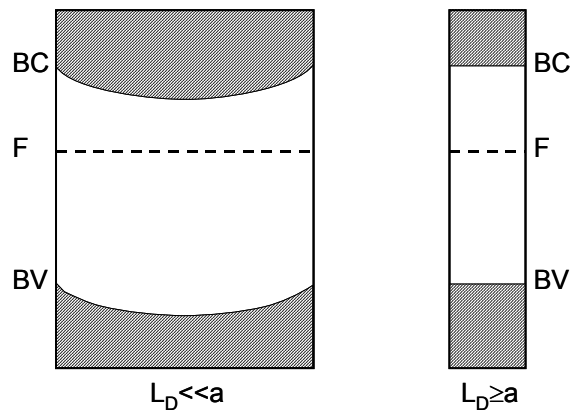


Figura 3.19. Diagrama de bandas de un semiconductor coloidal en contacto con un electrolito. a : radio de la partícula, L_D : Longitud de Debye.

Si el tamaño de las partículas es muy superior al ancho de la región espacial de carga ($a \gg w$), la condición $x = a$ nos da la caída de potencial dentro de la partícula, $\Delta\psi_0$, (Ec. 3.50).

$$\Delta\psi_0 = \frac{k_B T}{2e} \left(\frac{w}{L_D} \right)^2 \quad (3.50)$$

De donde se deduce que la caída de potencial dentro de una partícula semiconductor es muy pequeña (Ec. 3.51).

$$\Delta\psi_0 = \left(\frac{w}{L_D} \right)^2 12.8 \text{ mV} \quad (3.51)$$

Para una partícula de TiO_2 de 300 nm de diámetro podríamos suponer que $w = 6$ nm es válido [Grätzel, 1989], en tal caso se tendría una caída de potencial de 50 mV cuando la concentración de impurezas ionizadas fuese de $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

3.4.3. IONES DETERMINANTES DE POTENCIAL

Las medidas de potencial de “banda-plana” son las que se suelen llevar a cabo mediante electrodos de semiconductor para determinar la capacidad de la región espacial de carga ($C_{R.E.C.}$) en serie con la de la capa de Helmholtz (C_H) presente en la interfase de la partícula con el electrolito. La capacidad (C) total del sistema obedece a la siguiente expresión

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{R.E.C.}} + \frac{1}{C_H} \quad (3.52)$$

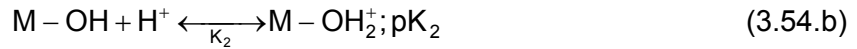
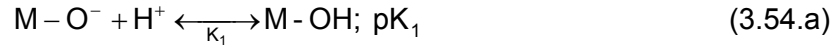
Mientras que la capacidad de la región espacial de carga se relaciona con la caída de potencial en el semiconductor ($\Delta\psi$) y con la concentración de impurezas ionizadas por cm^3 (N_0) mediante la ecuación de Mott-Schottky [Gerischer, 1985]:

$$\frac{1}{C_{R.E.C.}^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_0} \left(|\Delta\psi| - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (3.53)$$

Tal expresión se utiliza para conocer la densidad de impurezas ionizadas y los potenciales de banda-plana del semiconductor asumiendo que $C_H \gg C_{ec}$. De esta manera se conocen los parámetros que caracterizan a la gran mayoría de los semiconductores bajo distintas condiciones experimentales.

En nuestro caso de estudio, se trata de TiO_2 en suspensión coloidal dentro de un electrolito, por eso, es de gran importancia tener en cuenta el efecto que tienen los iones determinantes de potencial en la propia estructura de bandas del semiconductor en la interfase. Estos iones juegan en la superficie semiconductor el mismo papel que los electrones en un electrodo metálico; cambiando su concentración cambia la diferencia de potencial a través de la doble capa eléctrica en el electrolito.

Sea el caso una partícula formada por un óxido, semiconductor y coloidal inmersa en agua. Para los óxidos los iones determinantes de potencial son H^+ y OH^- . Esto es, la superficie de óxido está formada por lugares (anfotéricos) que pueden cargarse positiva o negativamente, tal y como lo propone el modelo de sitio ligado-sitio disociado para la doble capa eléctrica [Davis y col., 1980]:



La diferencia de potencial entre la superficie del óxido (ϕ_s^{ox}) y la disolución (ϕ^{sol}) viene dada por la ecuación (3.55).

$$\phi_s^{ox} - \phi^{sol} = (\mu_{H^+})^{ox} - (\mu_{H^+})^{sol} + \frac{k_B T}{e} \ln \frac{(a_{H^+})^{sol}}{(a_{H^+})^{ox}} \quad (3.55)$$

Donde $(a_{H^+})^{sol}$ y $(a_{H^+})^{ox}$ son los coeficientes de actividad de un protón en la disolución y en la superficie del óxido (en el plano de adsorción), respectivamente; mientras que $(\mu_{H^+})^{ox}$ y $(\mu_{H^+})^{sol}$ son los potenciales electroquímicos de los protones en la superficie del óxido y en la disolución, respectivamente.

En el caso de que la actividad de los protones en la superficie no cambie con el pH, se encuentra la siguiente relación, a temperatura ambiente [Flinkea, 1988].

$$\phi_s^{ox} - \phi^{sol} = cte - 0.059 \text{ pH} \quad (3.56)$$

Esta hipótesis da un comportamiento Nerstiano en la interfase ampliamente discutido en la bibliografía [Hunter, 1981 y 1993]. El modelo de sitio ligado-sitio disociado establece que el cambio del potencial superficial con el pH obedece a la expresión (3.57) [Hunter, 1993; Janssen, 1986b].

$$\frac{d(\phi_s^{ox} - \phi^{sol})}{d(\text{pH})} = -\frac{2.3k_B T}{e} - \frac{k_B T}{N_s e^2} \left(1 + \frac{1}{2} 10^{\frac{pK_1 - pK_2}{2}} \right) \frac{d\sigma_0}{d(\text{pH})} \quad (3.57)$$

Donde N_s (cm^{-2}) es la densidad de grupos ionizables por unidad de superficie de la partícula. Esta ecuación incluye un primer término que da cuenta del comportamiento Nerstiano establecido por las relaciones (3.54.a) y (3.54.b), y el segundo es un término de corrección que introduce el modelo de sitio ligado-sitio disociado y tiene en cuenta la variación de la carga eléctrica superficial de la partícula (σ_0) con el pH y las constantes de equilibrio ($pK_{1,2} = -\log K_{1,2}$). Nótese que cuando $pK_1 = pK_2$ el sistema se encuentra en la situación de carga nula superficial, en tal caso la concentración de grupos $M-O^-$ iguala a

la de $M-OH_2^+$, coincide con $N_s/2$, y se predice un comportamiento de tipo Nerst puro.

Para el caso de TiO_2 se tiene que $pK_1-pK_2 = 2$ y $d\sigma_0/dpH = 4 \cdot 10^{-6} C/cm^2$ [Grätzel, 1989]; encontrando una desviación de la ecuación de Nerst de unos 7 mV. Mientras que las medidas de potencial de banda plana con electrodos de TiO_2 indican que a 25 °C se verifica la ecuación (3.58), de acuerdo con la predicción del modelo sitio ligado – sitio disociado (Ec. 3.57).

$$E_C = 0.1 - 0.059pH \quad (3.58)$$

(eV, referido al cero H^+/H_2)

Para partículas coloidales de TiO_2 que se emplean en los experimentos de este trabajo se obtiene experimentalmente una expresión similar para la energía de la banda de conducción obtenidas para el potencial de banda plana [Duonghong y col., 1982; Grätzel y Frank, 1982].

$$E_C = -(0.12 \pm 0.02) - 0.059pH \quad (3.59)$$

(eV, referido al cero H^+/H_2)

3.5. CONSUMO DE IONES OH⁻: RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.5.1. ASPECTOS PRELIMINARES

Los iones determinantes de potencial en cualquier superficie de óxido y, en particular, para el TiO₂ son los OH⁻ y H⁺ que lo rodean cuando se encuentra inmerso en agua. Así, dependiendo del pH de la suspensión el potencial superficial de nuestro sistema cambia.

En este apartado se estudia un fenómeno encontrado por algunos autores [Trimbos y Stein, 1980; Janssen, 1984; Fernández-Nieves y *col.*, 1998]. Consiste en el consumo lento de iones OH⁻ que se da en la superficie de las partículas de TiO₂. Generalmente se distingue entre un consumo inicial y rápido de estos iones, pero transcurrido cierto tiempo de acondicionamiento de las suspensiones (pocos minutos), se halla un consumo de iones de carácter lento (durante las siguientes horas), al que nosotros dedicamos nuestra atención.

Janssen observa en el TiO₂ que el consumo de OH⁻ puede deberse a la contaminación de las muestras por iones silicatos procedentes de los frascos donde eran almacenadas las muestras [Janssen, 1984], también apunta, al igual que Fernández-Nieves y *col.*, que el proceso puede deberse a la presencia de CO₂ en la atmósfera que rodea a las dispersiones [Fernández-Nieves y *col.*, 1998]. Por otro lado, Trimbos y Stein [Trimbos y Stein, 1980 y 1980b] estudian el mismo fenómeno con óxido de cinc (ZnO) en suspensión coloidal. Estos autores descartan la presencia de CO₂ preparando las suspensiones en una atmósfera inerte de N₂. Llegan a la conclusión de que para un pH por encima de un determinado valor los OH⁻ del agua reaccionan con los grupos superficiales del óxido. De esta manera, justifican el descenso de pH encontrado.

Análogamente, Fernández-Nieves y *col.* encuentran el mismo fenómeno de consumo de iones determinantes de potencial [Fernández-Nieves y *col.*, 1998]. Explican cualitativamente la tendencia a perderse iones OH⁻ en las suspensiones de TiO₂ mediante un proceso de equilibrado de los niveles de energía libre, de forma que el proceso cesa cuando la interfase semiconductor/electrolito ha alcanzado el equilibrio.

En este trabajo se pretende estudiar dicho fenómeno desde el punto de vista de los niveles de Fermi que caracterizan a los sistemas que componen la interfase:

semiconductor y electrolito. Descartamos el posible efecto que puede tener la contaminación por grupos silicato o por el CO₂ atmosférico diseñando las experiencias de forma adecuada, tal y como se indica más adelante.

3.5.2. DISEÑO DE EXPERIENCIAS

Una vez conocido el protocolo de preparación de las suspensiones que permite obtener reproducibilidad en las medidas y acercarse a las condiciones de experimentación, como se ha comentado en el capítulo 2 (“Materiales y método experimentales”) y en el trabajo de Fernández-Nieves y de las Nieves [Fernández-Nieves y de las Nieves, 1998b y 1999], se describen a continuación las condiciones específicas bajo las que se realizaron las medidas.

El objetivo del método experimental llevado a cabo es estudiar el consumo de OH⁻ y de forma inmediata determinar el punto de carga nula (PZC) de las partículas mediante medidas de movilidad electroforética, apoyado por medidas de tamaño medio de partícula. La determinación del PZC viene detallada en el capítulo 4 (“Caracterización coloidal”).

La preparación de las suspensiones se lleva a cabo con TiO₂ Degussa P25 seco en agua destilada de conductividad inferior a 1 μScm⁻¹, con HCl y NaOH ambos de grado analítico para modificar el pH de los sistemas, de forma análoga a lo comentado sobre las dispersiones en el capítulo 2 (“Materiales y métodos experimentales”).

La posibilidad de que el descenso de pH pueda ser atribuido a la presencia de HCl sobre la superficie de las partículas de TiO₂ se descarta. El análisis químico de las muestras realizado para este trabajo corrobora lo que anuncia el fabricante [Degussa Corp., 1991], que la presencia de HCl como impureza sobre el material es inferior al 0.01%, lo cual proporciona una concentración máxima de HCl de 5x10⁻⁷ M en suspensión. De hecho, cuando las suspensiones de partículas se preparan con agua destilada, a pH libre, la diferencia de pH observada entre el agua sola y el sistema TiO₂- agua da lugar a una concentración de protones ([H⁺]) de 10⁻⁷ M. Dicha concentración es dos órdenes de magnitud inferior a la de la concentración de iones hidroxilo ([OH⁻]) observada durante los experimentos de este trabajo.

Las dispersiones coloidales de TiO₂ se preparan con 200 y 300 mg de TiO₂ en 1 litro de

agua o en 1 litro de distintos electrolitos (preparados sobre el mismo tipo de agua) con concentraciones de iones de 0 a 5×10^{-3} M. El pH inicial de las suspensiones está alrededor de pH 9 mediante el ajuste previo del mismo con disolución de NaOH. Durante los experimentos de consumo lento de iones OH^- , las muestras son almacenadas y a tiempos concretos se extraen muestras para realizar las mediciones. Se ha evaluado el efecto de la concentración de partículas y de un electrolito (NaCl).

Para evitar el efecto de la presencia de las pequeñas concentraciones de HCl detectadas sobre las partículas de TiO_2 sobre los experimentos, se emplean dos procedimientos distintos de preparación de las suspensiones. Uno es realizar primero el ajuste a pH 9 en el agua sola y a continuación añadir el TiO_2 ; el otro es poner el TiO_2 sobre el agua a pH libre y luego ajustar a pH 9. Se observaron resultados idénticos con ambos protocolos, por lo que se descartan fenómenos de perturbación de los resultados por este efecto.

Las suspensiones se dispersan mediante la aplicación de 10 minutos de ultrasonidos, obteniendo así suspensiones coloidales estables y tamaños de partícula suficientemente pequeños, en comparación con los obtenidos por agitación, como para evitar agregación y sedimentación. Este protocolo permite obtener resultados reproducibles. El tamaño de partícula fue determinado por espectroscopía de fotocorrelación (PCS, capítulo 2).

La contaminación de las muestras por CO_2 atmosférico o por iones procedentes del vidrio de los frascos donde se almacenan las suspensiones se ha descartado realizando los experimentos en atmósfera inerte de Argón y repitiendo cada experiencia en frasco de polipropileno. En cualquier caso, el decrecimiento de pH de la misma disolución sin partículas de TiO_2 se midió, de forma simultánea a los experimentos anteriores, para descartar cualquier tipo de efecto debido a contaminación.

3.5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las medidas de descenso espontáneo de pH se han llevado a cabo en cuatro condiciones experimentales diferentes, a dos concentraciones de NaCl, 0 y 5×10^{-3} M, con dos concentraciones de TiO_2 , 200 y 300 mg/L. Y en todos los casos se encontró un descenso de pH a medida que transcurre el tiempo con características similares. La figura 3.20 muestra los resultados en condiciones mencionadas. Las suspensiones empiezan con valores de pH de entre 8.7 y 9.1, alcanzando al final un estado estacionario, constante en el tiempo, de pH entre 6.7 y 7.4.

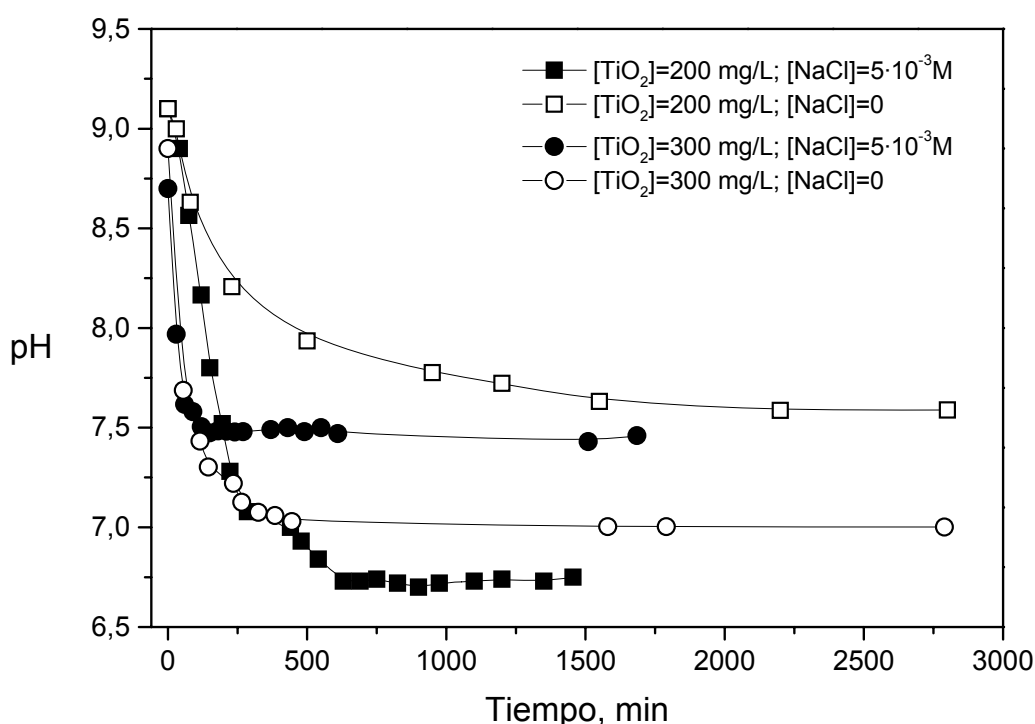


Figura 3.20. Evolución temporal del pH de distintas suspensiones coloidales de TiO_2 en agua. $[\text{NaCl}] = 0$ y 5×10^{-3} M y $[\text{TiO}_2] = 300$ y 200 mg/L.

Velocidad del proceso

La concentración de especies OH^- consumida como función del tiempo, calculada a partir de los datos experimentales, describe una tendencia asintótica (Fig. 3.21 a 3.24). En todas las condiciones experimentales evaluadas el consumo lento de iones puede ser descrito por la ecuación (3.60).

$$[\text{OH}^-] = I(1 - e^{-\nu t}) \quad (3.60)$$

Donde t es el tiempo experimental, I y ν son dos parámetros de ajuste. Ambos se obtienen al realizar el ajuste estadístico de los datos experimentales. I se expresa en términos de concentración molar y puede interpretarse como la cantidad total de iones OH^- consumidos en 1 litro de muestra durante el experimento. El parámetro ν se puede considerar como una constante cinética que caracteriza la velocidad del proceso, siendo su recíproco ν^{-1} una constante con dimensiones de tiempo [Fernández-Ibáñez y col., 2000]. Para tener una mejor interpretación del mismo, se puede definir el siguiente parámetro $\tau_{90\%} = 2.3\nu^{-1}$ que indica el tiempo necesario para que se consuma un 90% del total de especies OH^- . De este modo, se obtiene una herramienta para comparar los resultados experimentales obtenidos bajo las distintas condiciones experimentales. La calidad del ajuste estadístico de los datos a la función dada por la ecuación (3.60) ha sido evaluada en función del criterio de chi-cuadrado (χ^2), siendo éste inferior a 3×10^{-12} en todos los casos. En la tabla 3.1 se presentan los valores de ν , $\tau_{90\%}$ y χ^2 obtenidos de los ajustes.

| [TiO ₂] (mg/L) | [NaCl] (M) | $\nu \times 10^4$ (min ⁻¹) | $\tau_{90\%}$ (min) | χ^2 |
|----------------------------|------------|--|---------------------|-------------------------|
| 200 | 0 | 9.5 ± 0.8 | 2400 ± 200 | 3.1 × 10 ⁻¹⁴ |
| 200 | 0.005 | 37 ± 3 | 620 ± 50 | 1.3 × 10 ⁻¹³ |
| 300 | 0 | 47 ± 3 | 490 ± 30 | 2.6 × 10 ⁻¹² |
| 300 | 0.005 | 180 ± 11 | 128 ± 8 | 2.3 × 10 ⁻¹³ |

Tabla 3.1. Valores de ν , $\tau_{90\%}$ y χ^2 de ajuste de resultados para distintas condiciones experimentales.

En la figura 3.21 se presentan los resultados de desaparición de iones OH^- así como el ajuste estadístico correspondientes a un experimento de descenso de pH con 200 mgTiO₂/L y en ausencia de electrolito. En ella también se puede observar el ajuste temporal propuesto por otros autores, en el que se indica una dependencia con la raíz cuadrada del tiempo: $[\text{OH}^-] = a \cdot t^{1/2}$ [Fernández-Nieves y col., 1998; Trimpos y Stein, 1980].

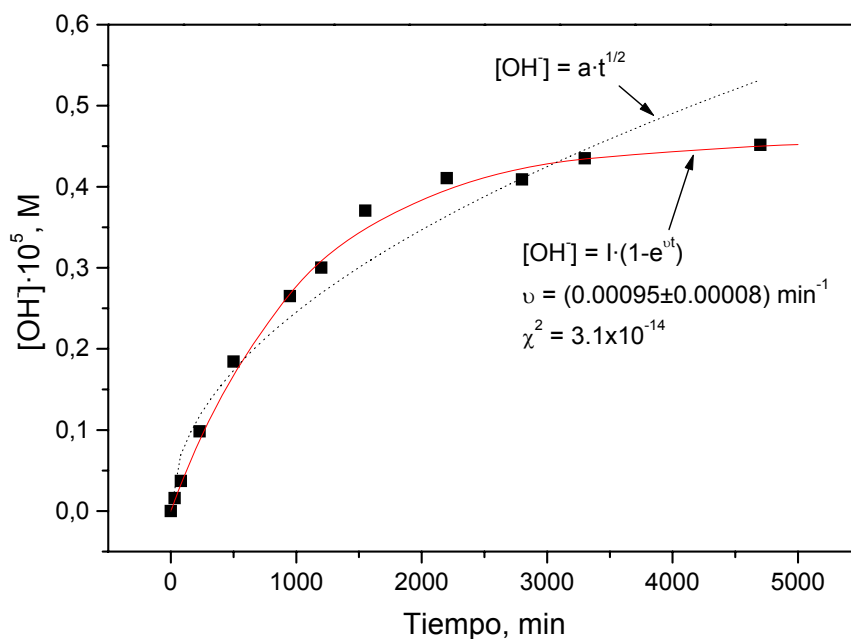


Figura 3.21. Evolución temporal de $[OH^-]$ en una suspensión coloidal de TiO_2 en agua ($[NaCl] = 0 \text{ M}$ y $[TiO_2] = 200 \text{ mg/L}$). Líneas teóricas correspondientes a dos ajustes: continua, $I \cdot (1 - e^{-vt})$; línea discreta, $a \cdot t^{1/2}$.

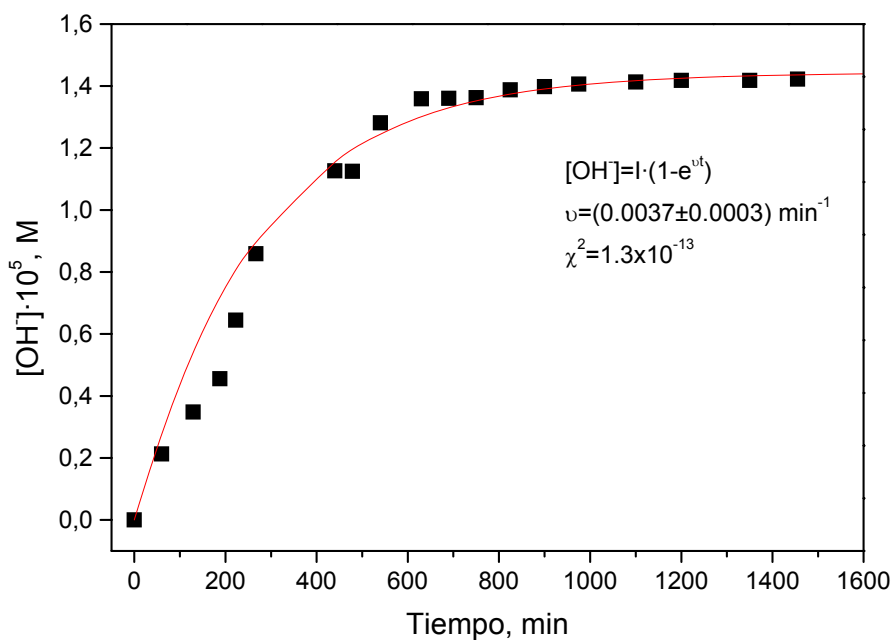


Figura 3.22. Evolución temporal de $[OH^-]$ en una suspensión coloidal de TiO_2 en agua. $[NaCl] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $[TiO_2] = 200 \text{ mg/L}$.

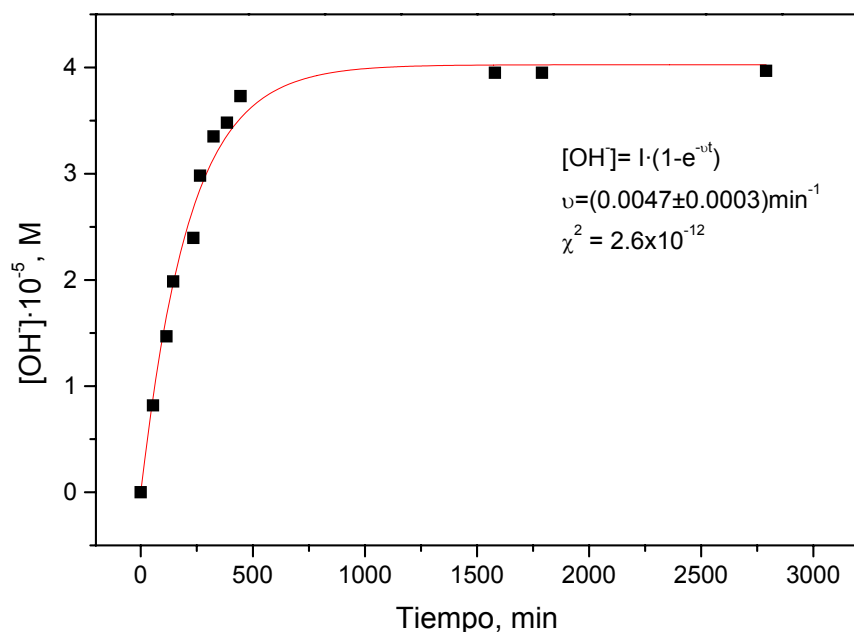


Figura 3.23. Evolución temporal de $[OH]$ en una suspensión coloidal de TiO_2 en agua. $[NaCl] = 0 M$ y $[TiO_2] = 300 \text{ mg/L}$.

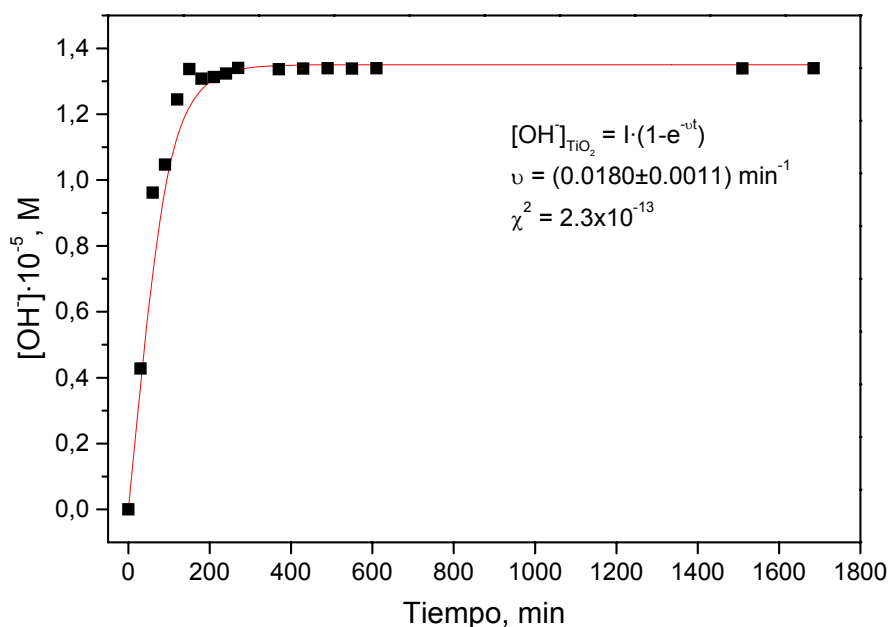


Figura 3.24. Evolución temporal de $[OH]$ en una suspensión coloidal de TiO_2 en agua. $[NaCl] = 5 \times 10^{-3} M$ y $[TiO_2] = 300 \text{ mg/L}$.

Los valores del parámetro v indican que la velocidad con la que se produce el consumo de OH^- aumenta con la concentración másica de semiconductor. Por consiguiente, igual que otros investigadores [Fernández-Nieves y col., 1998; Trimbo y Stein, 1980], se observa en este trabajo que se produce un consumo lento de iones determinantes de potencial en presencia de la superficie semiconductor.

Adicionalmente, la presencia de electrolito hace que aumente la velocidad de consumo de iones. Las dos concentraciones de NaCl estudiadas, 0 y 5 mM, para dos concentraciones fijas de partículas de semiconductor (200 y 300 mg/L), muestran que el valor de $\tau_{90\%}$ es siempre inferior cuando la concentración de NaCl es 5 mM. Por lo que parece que la presencia de electrolito acelera el proceso. Este hecho puede justificarse por el efecto de apantallamiento que los iones del electrolito producen sobre el potencial de la doble capa eléctrica que rodea a las partículas coloidales [Fernández-Nieves y de las Nieves, 1998b y 1999; de las Nieves y col., 1999]. Este potencial disminuye a medida que aumenta la concentración de iones del electrolito. Por ello, la caída de potencial a través de la interfase formada por la superficie semiconductor y el electrolito también disminuye, y el equilibrio termodinámico en la interfase se alcanza más rápidamente en presencia de electrolito.

Modelo de transferencia de electrones en la interfase

Tal y como han observado otros autores [Fernández-Nieves y col., 1998; Trimbo y Stein, 1980b], la superficie de un semiconductor coloidal tipo-n se comporta como uno tipo-p que ofrece portadores de carga positiva (huecos) en las proximidades de los grupos hidroxilo del medio acuoso o electrolito que lo rodea, se conoce como fenómeno de inversión de la carga (epígrafe 3.4.2). El descenso de pH encontrado para la interfase del sistema TiO_2 – electrolito acuoso se justifica según el modelo que se describe.

Las dos especies objeto de estudio en este trabajo, los estados electrónicos superficiales en el semiconductor y un tipo de especies “donadoras” de electrones presentes en el electrolito (grupos hidroxilo), se suponen capaces de realizar intercambio de electrones en la interfase. Debido al descenso de pH observado por la presencia del semiconductor coloidal, se asume que el electrolito es capaz de liberar electrones procedentes de los grupos OH^- , mediante una reacción redox, cuya afinidad viene determinada por su potencial redox estándar, μ^0 (Ec. 3.61).

Cuando el electrón es liberado de este modo, tiende a un estado de energía libre inferior al inicial. Entonces se podría decir que el electrón “salta” hacia estados electrónicos disponibles donde minimiza su energía (Fig. 3.25).

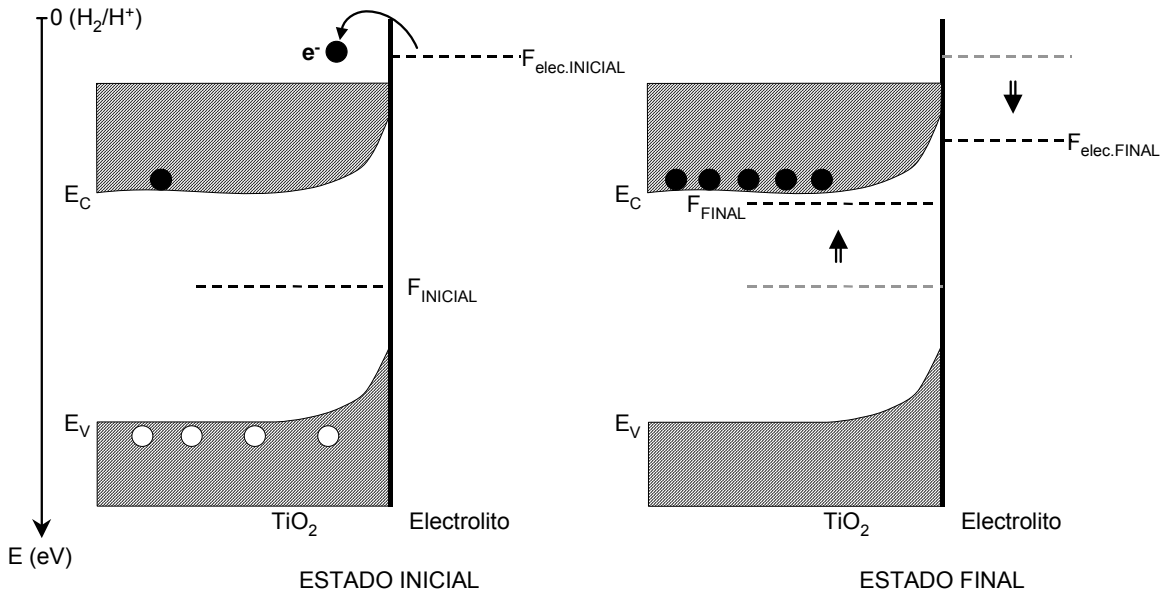
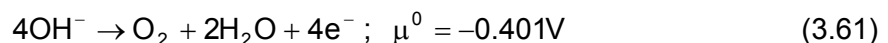


Figura 3.25. Esquema del mecanismo de transferencia de electrones del modelo propuesto [Fernández-Ibáñez y col., 2000].

Este mecanismo podría ser el origen de un flujo continuo de electrones desde el electrolito a los huecos de la superficie del semiconductor que continuaría hasta alcanzar el equilibrio termodinámico, bajo el cual el nivel de Fermi del semiconductor y el del electrolito ($-e \cdot \mu$) se igualan, del mismo modo que una interfase entre semiconductores tipo-p y tipo-n alcanza su equilibrio a través de la transferencia mutua de portadores de carga (epígrafe 3.3.1).

La ecuación química que gobierna la transferencia de electrones, caracterizada por un potencial redox estándar, es la siguiente



Las especies donadoras de electrones son los iones hidroxilo y lasceptoras son los estados electrónicos superficiales de la partícula semiconductor. Las expresiones de la energía de Fermi para el electrolito (Ecs. 3.45 y 3.46) y para el semiconductor (Ecs. 3.47

y 3.59) en la interfase pueden formularse en función de la concentración de grupos hidroxilo y de la densidad de estados electrónicos en la superficie semiconductor.

Al producirse un aumento del número de electrones en la banda de conducción, el número de grupos hidroxilo disminuirá la misma cantidad en cada instante. Por tanto, teniendo en cuenta las expresiones (3.45), (3.46), (3.47) y (3.59), se pueden obtener las siguientes relaciones entre las energías de Fermi y las concentraciones de especies donadoras yceptoras de esta interfase (Ecs. 3.62 y 3.63).

$$\frac{1}{C_e(BC)} \frac{dC_e(BC)}{dt} = - \frac{1}{k_B T} \frac{dF}{dt} \quad (3.62)$$

$$- \frac{1}{k_B T} \frac{dE_{elec}}{dt} = \frac{1}{[OH^-]} \frac{d[OH^-]}{dt} - \frac{1}{C_e(BC)} \frac{dC_e(BC)}{dt} \quad (3.63)$$

Donde $C_e(BC)$ es la densidad de estados de la banda de conducción de la superficie de la partícula, F y E_{elec} son respectivamente la energía de Fermi del semiconductor y la del electrolito. Combinando las ecuaciones (3.62) y (3.63) se obtiene la expresión (3.64), que indica que cuando la diferencia entre ambas energías de Fermi alcanza un mínimo, la desaparición de grupos OH^- cesa, lo cual daría explicación al fenómeno experimental observado.

$$\frac{1}{k_B T} \frac{d(F - E_{elec})}{dt} = - \frac{1}{[OH^-]} \frac{d[OH^-]}{dt} \quad (3.64)$$

Niveles de Fermi

Las energías de Fermi se pueden calcular para ambas partes de la interfase, electrolito y semiconductor, en dos situaciones límite, en el estado inicial y en el final o de equilibrio. En la tabla 3.2 se muestran los valores obtenidos.

La diferencia entre ambas energías de Fermi en el estado inicial es de 494 meV, disminuyendo hasta 355 meV en el equilibrio. Esta reducción de la diferencia de energías de Fermi justifica la tendencia a producirse un consumo de OH^- durante los experimentos. Tal y como predice la ecuación (3.64), el flujo de portadores de carga finaliza cuando la diferencia entre las energías de Fermi alcanza el equilibrio temporal. Aunque el mecanismo propuesto justifica el fenómeno de descenso de pH, se observa que en el estado estacionario final no se igualan ambos niveles de Fermi.

| Interfase TiO ₂ -electrolito | Estado inicial (pH~9, 25°C) | Estado final (pH~7, 25°C) |
|--|--------------------------------|------------------------------|
| E _{elec} (eV) | -0.156 | -0.178 |
| F (eV) | -0.650 | -0.533 |

Tabla 3.2. Energía de Fermi calculada del electrolito y el semiconductor (TiO₂) en el estado inicial y en el estado final estacionario.

Los cálculos de las energías de Fermi para ambos sistemas de la interfase, en cada instante de un experimento de descenso espontáneo de pH ([TiO₂] = 200 mg/L, [NaCl] = 5 mM), dan los valores que pueden observarse en la figura 3.26.

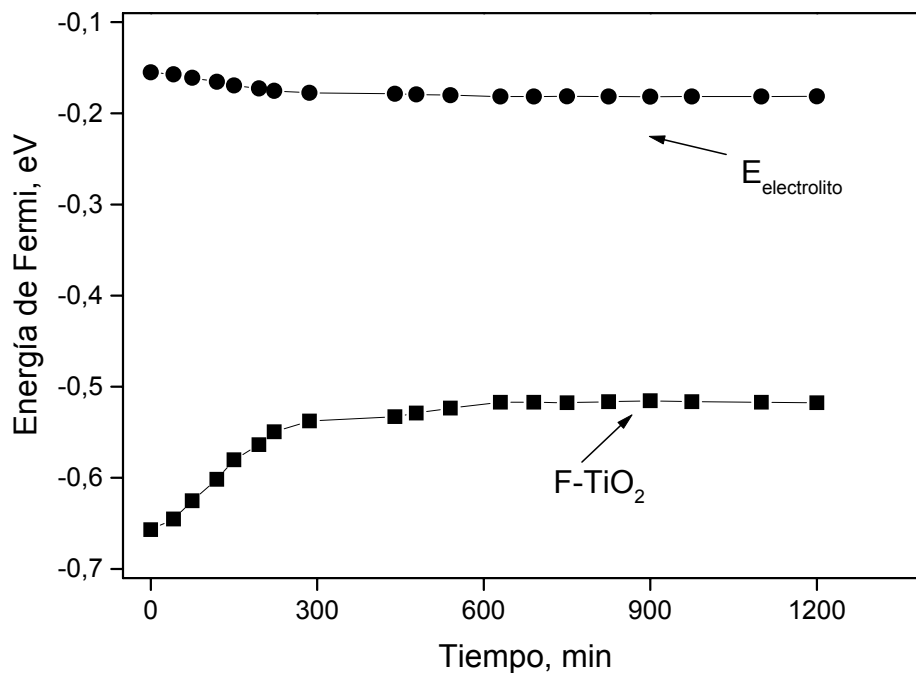


Figura 3.26. Evolución temporal de las energías de Fermi de semiconductor y electrolito, calculadas durante un experimento de descenso espontáneo de pH ([TiO₂]=200 mg/L, [NaCl]=5x10⁻³ M, pH_{inicial} =9.1, pH_{final} =6.7).

Correcciones a las Energías de Fermi

En la interfase semiconductor coloidal – electrolito acuoso se forma una doble capa eléctrica debido a que sobre la superficie de la partícula se puede producir la adsorción preferencial de iones, el alineamiento de átomos, o la adsorción de moléculas con un momento dipolar distinto de cero [Shalimova , 1975; Janssen, 1986]. Con la formación de la doble capa alrededor de la partícula, tiene lugar una separación de cargas con lo cual aparece un potencial electrostático en la interfase capaz de producir cambios en la estructura de las bandas de estados permitidos de la partícula semiconductor cerca de su superficie, es lo que se conoce como formación de la región espacial de carga (R.E.C.) del semiconductor [Garret y Brattain, 1955] ampliamente discutido en los epígrafes 3.2.2 y 3.4.2 de este capítulo.

En la región espacial de carga tiene lugar un curvado de las bandas por el agotamiento de portadores de carga y el inmediato fenómeno de inversión de la carga, por ello el sistema empleado, un semiconductor tipo-n, se comporta como tipo-p en la interfase con un electrolito [Grätzel, 1989].

Tal y como se describe en el apartado 3.4.2, la estructura de bandas de un semiconductor coloidal depende del tamaño de la partícula ya que se puede producir la discretización de los mismos y de la masa efectiva de los electrones dentro de dicha partícula (m_e^*).

Según los cálculos de las energías de Fermi antes presentados, se justifica el mecanismo de transferencia de electrones de los grupos OH^- del electrolito a la superficie semiconductor por una minimización de la diferencia entre las energías de Fermi en la interfase, pero no se han tenido en cuenta dos aspectos adicionales.

El primero está relacionado con las ecuaciones (3.58) y (3.59) de la energía del fondo de la banda en función del pH; ésta se obtiene a partir de medidas de potencial de banda plana sobre electrodos de TiO_2 . Sin embargo habría que tener en cuenta el curvado de las bandas en la interfase, que se caracteriza por su anchura w (Ec. 3.49) y por su diferencia de potencial $\Delta\psi$ (Ec. 3.48).

Teniendo en cuenta una partícula de TiO_2 de 300 nm de diámetro, una anchura de la R.E.C. de 6nm y utilizando la aproximación de la ecuación (3.50) (epígrafe 3.4.2), se obtiene una corrección de la energía de Fermi del semiconductor coloidal de unos 50 mV, debidos al aumento de las energías de cada una de las bandas en la zona de curvado de las mismas (Fig. 3.25).

El segundo aspecto a tomar en consideración se refiere al comportamiento Nerstiano asumido en la doble capa de las partículas coloidales de óxidos. Otros autores han demostrado que el modelo de sitio ligado – sitio disociado es adecuado para describir este tipo de interfases [Hunter, 1981], por lo que habría que tener en cuenta la corrección al comportamiento de tipo Nerst que establece la ecuación (3.57). Esta corrección considera que la variación de la carga superficial de la partícula no sólo es función del pH sino también de las constantes de disociación de los grupos ionizables de su superficie. Para el TiO_2 se tiene una desviación de 7mV por cada unidad de pH (epígrafe 3.4.3, [Janssen, 1986b]).

| Interfase | Estado inicial | Estado inicial |
|--|-----------------------|-----------------------|
| TiO_2-electrolito | (pH~9, 25°C) | (pH~7, 25°C) |
| E_{elec} (eV) | -0.156 | -0.178 |
| $F_{\text{corregido}}$ (eV) | -0.537 | -0.434 |

Tabla 3.3. *Energía de Fermi corregida del semiconductor (TiO_2) y del electrolito en el estado inicial y en el estado final estacionario.*

Estas consideraciones permiten obtener los valores de las energías de Fermi corregidas de la tabla 3.3. De esta forma, el estado de equilibrio se caracteriza por una diferencia entre niveles de Fermi de 256 meV en la interfase. Aunque ésta diferencia debería ser nula, las correcciones del comportamiento tipo Nerst y de la diferencia de potencial en la capa curvada de inversión de las partículas coloidales han dado resultados mejores.

El hecho de que el TiO_2 siga teniendo que mantener una carga superficial, podría justificar que no se alcance una igualdad total en los niveles de Fermi. Para $F = E_{\text{elec}}$, se tendría un equilibrio total y las partículas se agregarían, pero esta agregación comienza antes de llegar a la igualdad, pues cuando la repulsión no es fuerte se produce también

agregación, y esta situación se da cuando el sistema alcanza valores de pH cercanos a 7, tal y como se verá en el capítulo 4 (“Caracterización coloidal”).

Podemos concluir que aunque no se alcanza una igualdad completa en los niveles de Fermi del semiconductor y del electrolito, el mecanismo que proponemos justifica el consumo lento de iones OH^- en suspensiones de TiO_2 . La diferencia cuantitativa final también tiene una componente debida a las aproximaciones teóricas que hemos tenido que realizar sobre estos sistemas para poder llevar a cabo estos cálculos.

3.6. BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 3

- Al-Ekabi, H.; Safarzadeh-Amiri, A.; Sifton, W.; Story, J.; "Advanced Technology for Water Purification by Heterogeneous Photocatalysis". *Int. J. Environ. and Pollution*, **1**(1/2), 125-136 (1991).
- Albery, W.J.; Bartlett, P.N.; "The transport and kinetics of photogenerated carriers in colloidal semiconductor electrode particles". *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 315 (1984).
- Atkins, P.W.; *Physical Chemistry*, Ed. Oxford University Press, UK, 3rd ed. (1988).
- Bahnemann, D.W.; Kormann, C.; Hoffmann, M.R.; "Preparation and characterization of quantum size zinc oxide: a detailed spectroscopic study". *J. Phys. Chem.*, **91**, 3789 (1987).
- Björkstén, U.; *On the Photo-electrochemistry of Nanocrystalline Porous Metaloxide Semiconducting Electrodes*, Tesis Doctoral, Univ. Politec. Fed. Lausanne, Suiza (1995).
- Blake, D.M.; *Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air and Updates n^{er} 1-4*, National Technical Information Service, US Dep. of Commerce, Springfield, VA22161, USA (1994, 1995, 1997, 1999 y 2001).
- Brus L.E.; "A simple model for the ionisation potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites". *J. Chem. Phys.*, **79** (11), 5566 (1983).
- Brus, L.E.; "On the development of bulk optical properties in small semiconductor crystallites". *J. Lumin.*, **31**, 381 (1984).
- Brus L.E.; "Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state". *J. Chem. Phys.*, **80**(9), 4403 (1984b).
- Brus, L.E. ; "Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory". *J. Phys. Chem.*, **90** (12), 2555 (1986).
- Carey, J.H.; Lawrence J.; Tosine, H.M. "Photodechlorination of PCBs in the Presence of TiO₂ in Aqueous Suspensions". *Bull. of Environ. Contamination & Toxicol.*, **16**(6), 697 (1976).
- Davis, J.A.; James, R.O.; Leckie, O.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **1**, 76 (1980).
- Duonghong, D.; Ramsden, J.J.; Grätzel, M.; "Dynamics of interfacial electron-transfer processes in colloidal semiconductor systems", *J. Am. Chem. Soc.*, **104**(11) 2977 (1982).
- Fernández-Nieves A.; Richter C.; de las Nieves F.J.; "Point of Zero Charge Estimation for

- a TiO₂/Water Interface". *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **110**, 21 (1998).
- Fernández-Nieves, A.; de las Nieves F.J.; "The TiO₂/Electrolyte Solution Interface: Calculation of ζ -Potential Using Non-Equilibrium Theories". *J. Non-Equilibrium Thermodyn.*, **23**, 45 (1998b).
- Fernández-Nieves, A.; de las Nieves, F.J.; "The Role of ζ Potential In Colloidal Stability of Different TiO₂/Electrolyte Solution Interfaces". *J. Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **148**, 231 (1999).
- Fernández-Ibáñez, P.; de las Nieves, F.J.; Malato, S.; "Titanium Dioxide/Electrolyte Solution Interface: Electron Transfer Phenomena". *J. Colloid Interface Sci.*, **227**, 510 (2000).
- Flinkea, H.O.; *Semiconductor Electrodes*. Ed. Elsevier Science Publishers (1988).
- Garret, C.G.B.; Brattain, W.H.; "Physical Theory of Semiconductor Surfaces". *Physical Review*, **99**(2), 376 (1955).
- Gerischer, H.; en *Physical Chemistry, An Advanced Treatise*. D., Henderson; W., Joste; Eds.; Academic Press, New York, Vol. IX (1970).
- Gerischer, H.; *Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors*, en NATO ASI Series C, Vol. 146, Schiavello, M., Editor. Holanda (1985).
- Grätzel, M.; Frank, A.J.; "Interfacial electron-transfer reactions in colloidal semiconductor dispersions. Kinetic analysis". *J. Phys. Chem.*, **86**, 2964 (1982).
- Grätzel, M.; Rotzinger P.; "The Influence of the Crystal Lattice Structure on the Conduction Band Energy of Oxides of Titanium (IV)." *Nord-Holland Physics Publishing from Chem. Phys. Letters*, **118** (5), 474-477 (1985).
- Grätzel, M.; "Colloidal Semiconductors" en *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*, Serpone, N.; Pelizzetti, E. (Eds.), Ed. Wiley Interscience, Canada (1989).
- Hunter, R.J.; *Zeta Potential in Colloid Science*, Ed. Academic Press, London (1981).
- Hunter, R.J.; *Introduction to Modern Colloid Science*, Oxford University Press (1993).
- Janssen, M.J.G., *The Titanium Dioxide/Electrolyte Interface*. Tesis Doctoral, Univ. Eindhoven, Holanda (1984).
- Janssen, M.J.G.; Stein, H.N.; "The TiO₂/Electrolyte Solution Interface (I. Influence of Pretreatment Conditions and of Impurities)". *J. Colloid Interface Sci.*, **109**(2), 508 (1986).
- Janssen, M.J.G.; Stein, H.N.; "The TiO₂/Electrolyte Solution Interface (II. Calculations by means of the site binding model)". *J. Colloid Interface Sci.*, **111**(1), 112 (1986b).
- Kittel, C.; *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, New York (1986).
- Lewis, N.S.; Rosenbluth, M.L.; "Theory of Semiconductor Materials" en *Photocatalysis*.

- Fundamentals and Applications*, Serpone, N.; Pelizzetti E. (Eds.), Ed. Wiley Interscience, Canada (1989).
- Malato, S.; Blanco, J.; Herrmann, J.M. (Eds.); "Solar Catalysis for Water Decontamination" *Catalysis Today*, **54**(2-3), (1999).
- Mills, A.; Le Hunte, S.; "An Overview of Semiconductor Photocatalysis". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **108**, 1 (1997).
- Morrison, S.R.; *Electrochemistry of Semiconductors and Oxidized Metal Electrodes*, Ed. Plenum Press, New York (1980).
- Moser, J.; Grätzel M.; "Photoelectrochemistry with colloidal semiconductors: Laser studies of halide oxidation in colloidal dispersions of TiO₂ and α -Fe₂O₃". *Helv. Chim. Acta*, **65**, 1436 (1982).
- Nieves, F.J.; Fernández-Barbero, A.; Hidalgo-Alvarez, R.; in *Polymer Interfaces and Emulsions*, K. Esumi (Editor), Ed. Marcel Dekker, New York, 231 (1999).
- Pelizzetti, E.; Minero, C.; "Role of Oxidative and Reductive Pathways in the Photocatalytic Degradation of Organic Compounds". *Colloids Surf. A: Physic. Eng. Aspects*, **151**, 321 (1999).
- Reiss, H.; "The Fermi level and the redox potential". *J. Phys. Chem.*, **89**, 3783 (1985).
- Schiavello, M.; Sclafani, A.; "Thermodynamic and Kinetic Aspects in Photocatalysis" en *Photocatalysis: Fundamentals and Application*, Serpone, N.; Pelizzetti, E.; (Eds.), Ed. Wiley Interscience, Canada (1989).
- Shalimova, K.V.; *Physics of Semiconductors*, Ed. Mir, Moscow (Russia) (1975).
- Smith, R.A.; *Semiconductors*, Cambridge University Press, Cambridge 2nd Edition (1978).
- Trimbos, H.F.A.; Stein, H.N.; "The ZnO/Aqueous Solution Interface. I. Capacity of the Double Layer". *J. Colloid Interface Sci.*, **77**(2), 386 (1980).
- Trimbos, H.F.A.; Stein, H.N.; "The ZnO/Aqueous Solution Interface. II. Mechanism of the Slow Process". *J. Colloid Interface Sci.*, **77**(2), 397 (1980b).
- Wolkenstein, Th.; *Química Física de Superficies Semiconductoras*, Ed. Mir, Moscú (1977).

Capítulo 4: CARACTERIZACIÓN COLOIDAL

4.1. INTRODUCCIÓN

4.2. CONSIDERACIONES PRELIMINARES DE d.c.e.

4.2.1. DOBLE CAPA ELÉCTRICA

4.2.2. POTENCIAL SUPERFICIAL

4.2.3. MODELOS DE DOBLE CAPA ELÉCTRICA

4.2.4. MOVILIDAD ELECTROFORÉTICA Y POTENCIAL ZETA.

4.3. CONSIDERACIONES PRELIMINARES DE ESTABILIDAD COLOIDAL

4.3.1. TEORÍA DLVO

4.4. RESULTADOS

4.4.1. DETERMINACIÓN DE PUNTO DE CARGA NULA Y PUNTO ISOELÉCTRICO

- Punto de Carga Nula
- Punto Isoeléctrico
- Discusión de resultados

4.4.2. ESTABILIDAD COLOIDAL

- Resultados de tamaño medio de partícula
- Cálculos de potencial total de interacción
- Resultados de tamaño medio de partícula

4.5. BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 4

4.1. INTRODUCCIÓN

Los sistemas coloidales presentan un interés especial en investigación debido en parte a la gran cantidad de aplicaciones que de ellos se obtienen. Se extienden desde su utilización en cremas, emulsiones, pinturas hasta productos de aplicación biotecnológica, entre otras.

En particular, las suspensiones coloidales de dióxido de titanio se utilizan para preparar pinturas [Technical Bulletin Degussa, 1990 y 1991; Hunter, 1993] y para tratar aguas contaminadas con compuestos no biodegradables [Ollis y *col.*, 1989].

Las suspensiones coloidales están compuestas de pequeñas partículas de una determinada sustancia distribuidas con cierta uniformidad sobre una fase continua. Esta última suele ser líquida o gaseosa y la fase discontinua sólida. Se denomina sistema coloidal a aquel en el que el tamaño de las partículas es inferior a varias micras [Hunter, 1993].

Los sistemas coloidales se clasifican atendiendo a la facilidad con la que las partículas se dispersan en el medio que las rodea. Los que tienen facilidad de disolución son los liofílicos, mientras que la propiedad contraria la presentan los liofóbicos. Los primeros se dispersan sin más que añadir el medio continuo a las partículas, las moléculas del medio rodean las partículas adquiriendo en su conjunto el aspecto de una suspensión coloidal homogénea. Sin embargo, las suspensiones homogéneas de coloides liofóbicos se obtienen mediante una agitación mecánica fuerte.

4.2. CONSIDERACIONES PRELIMINARES DE d.c.e.

4.2.1. DOBLE CAPA ELÉCTRICA

A partir de numerosos fenómenos observados en sistemas coloidales se deduce que las partículas en suspensión poseen una carga eléctrica. Debido a que el sistema en su conjunto debe ser eléctricamente neutro cuando se halla en equilibrio, el medio de dispersión debe contener una cantidad de carga de igual magnitud y signo contrario a la de las partículas. Así pues, si se considera una partícula aislada en el seno de un líquido, alrededor de ésta existe una doble capa eléctrica formada por la carga superficial de la partícula y por la distribución de cargas del líquido.

Las partículas sólidas pueden presentar por sí mismas carga eléctrica o adquirir carga en disolución. Si el medio líquido es polar, sus moléculas se orientarán en las proximidades de la superficie de la partícula. Cuando el medio de dispersión contiene iones, éstos se distribuyen alrededor de la partícula afectando a sus propiedades superficiales y a su comportamiento coloidal, dependiendo de las características de ambos, partícula y líquido.

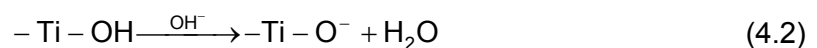
El origen de la separación de cargas y de su distribución superficial poco homogénea en la doble capa eléctrica puede deberse a los siguientes fenómenos: la existencia de distintas afinidades que presentan las fases sólida y líquida por las especies iónicas en disolución, la desigual adsorción de iones del medio sobre la partícula, la existencia de grupos superficiales ionizables, y la posible adsorción y orientación de dipolos sobre la superficie.

En el caso de partículas de óxidos metálicos dispersadas sobre un medio acuoso conteniendo iones, se produce una separación espontánea de carga entre las dos fases debida a la diferencia de afinidades por los distintos iones del medio. Numerosos trabajos sobre doble capa en partículas de óxidos coinciden en afirmar que la carga superficial se atribuye a la formación de complejos agua-metal en la superficie [Ahmed, 1969; Yates, y *col.*; 1974 y 1980; Davis y *col.*, 1978 y 1978b; Janssen y Stein, 1986; Kosmulski, 1995; van Hal y *col.*, 1996; Fernandez-Nieves y de las Nieves, 1998].

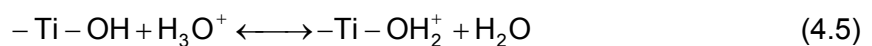
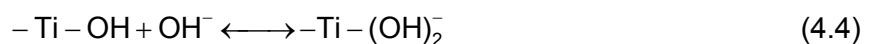
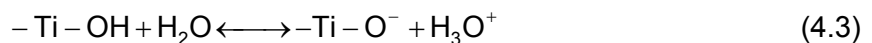
En el caso del dióxido de titanio, las moléculas de agua son adsorbidas sobre la superficie de las partículas. Según Fahmi y Bredow [Fahmi y Minot, 1994; Bredow y Jug, 1995] el agua se adsorbe sobre los lugares ácidos del óxido (átomos de Ti) mediante puentes de hidrógeno produciéndose de este modo grupos hidroxilo, lo cual confiere a este tipo de superficies un carácter anfótero.

De acuerdo con Bredow y Jug, la adsorción disociativa está energéticamente favorecida en las superficies de rutilo y anatasa, que son las dos maneras más frecuentes en que cristaliza el TiO₂. Esta adsorción es aún más favorable cuando en la superficie del óxido existen átomos de oxígeno mono-coordinados, lo cual se produce en los defectos superficiales de la anatasa impura [Bredow y Jug, 1995].

Dependiendo del pH del medio los grupos superficiales de óxido pueden contribuir a la carga superficial de acuerdo con las reacciones (4.1) y (4.2) [Janssen, 1984].



El proceso de solvatación de la superficie precede al de transferencia de protones y por lo tanto, los grupos hidroxilo se convierten tras la hidratación en grupos Ti-OH. Éstos pueden disociarse en presencia de las moléculas de agua y aceptar iones OH⁻ ó H⁺ [Stumm y col., 1970]. Ambos comportamientos quedan descritos en las ecuaciones (4.3), (4.4) y (4.5).



Sin embargo, es difícil distinguir entre los iones enlazados a los grupos superficiales o los meramente adsorbidos mediante procedimientos convencionales. Los trabajos de Berubé y Bruyn afirman que cerca de la superficie del óxido, el agua forma una estructura ordenada y la carga eléctrica superficial crece hacia el interior de las capas de agua que rodean la superficie de la partícula debido a la penetración de especies OH⁻ dentro de dichas capas [Berubé y Bruyn, 1968].

En cualquier caso, para óxidos puros, cualquier mecanismo de formación de cargas puede ser despreciado frente al mostrado en las reacciones (4.1) y (4.2) [Bredow y Jug, 1995]. Lo cual supone que los iones determinantes de potencial son los H^+ y OH^- del medio de dispersión. Consecuentemente, la superficie de la partícula de óxido puede describirse mediante un potencial electrostático (ψ_0) creado por la carga superficial que posee [Hunter, 1981].

4.2.2. POTENCIAL SUPERFICIAL

Sea una partícula esférica de cierto material (α) que se encuentra en suspensión en un medio acuoso, presentando ésta carga superficial y dipolos distribuidos superficialmente. El potencial electroquímico de la especie i en disolución respecto a la fase α , $\mu_i^{*\alpha}$, se puede calcular como el trabajo que hay que hacer para llevar una carga $z_i e$ desde el infinito hasta el interior de la fase α (Ec. 4.6). Dicho trabajo es la suma de dos términos, uno debido a la contribución de la interacción química entre la carga y la partícula, y viene dado por el potencial químico μ_i^α . El otro se debe a la interacción eléctrica entre la carga y la superficie de la partícula, siendo éste la diferencia de potencial en el seno de la partícula, ϕ^α . Dicho potencial eléctrico (ϕ^α) aparece como consecuencia de la existencia de carga neta superficial (Ψ^α) y de separación de cargas y dipolos (χ^α) en la superficie (Ec. 4.7).

$$\mu_i^{*\alpha} = \mu_i^\alpha + z_i e \phi^\alpha \quad (4.6)$$

$$\phi^\alpha = \Psi^\alpha + \chi^\alpha \quad (4.7)$$

Al poner en contacto el fluido y la partícula se establece una diferencia de potencial (d.d.p., $\Delta\phi$) debida a la transferencia de cargas entre ambas fases (término: $\Delta\Psi$) y a la redistribución de iones y dipolos durante ese proceso (término: $\Delta\chi$), tal y como indica la ecuación (4.8).

$$\Delta\phi = \Delta\Psi + \Delta\chi \quad (4.8)$$

Cuando la carga neta de ambas fases es nula, la diferencia de potencial electrostático también lo es ($\Delta\Psi=0$), situación que se da con bastante frecuencia, como en el sistema de este estudio. En tal caso, la d.d.p. $\Delta\phi$ puede calcularse como la diferencia de potencial debida a la disposición de cargas libres en la región interfacial, que coincide con el potencial superficial de la partícula (ψ_0) más la debida a la presencia de dipolos ($\Delta\chi_{\text{dipolos}}$)

(Ec. 4.9).

$$\Delta\phi = \psi_0 + \Delta\chi_{\text{dipolos}} \quad (4.9)$$

En el caso de partículas de óxido, los iones determinantes de potencial son los iones H^+ y OH^- del medio acuoso. En el equilibrio, el potencial electroquímico de ambos tipos de iones debe ser constante a través de todo el sistema. Luego, se cumplen las ecuaciones (4.10) y (4.11), donde los valores de potencial están referidos a la superficie de la partícula (símbolo s , "surface") y a la solución (símbolo b , "bulk").

$$\mu_s(H^+) + ze\phi_s = \mu_b(H^+) + ze\phi_b \quad (4.10)$$

$$\mu(OH^-)_s + ze\phi_s = \mu(OH^-)_b + ze\phi_b \quad (4.11)$$

La expresión del potencial electroquímico (Ec. 4.12) de cada especie iónica viene dada por el coeficiente de actividad de la misma en el medio donde se encuentra ($a_{s,b}(H^+, OH^-)$) y por su potencial electroquímico estándar ($\mu_{s,b}^0(H^+, OH^-)$) [Levine y Smith, 1971]:

$$\mu_{s,b}(H^+, OH^-) = \mu_{s,b}^0(H^+, OH^-) + k_B T \ln a_{s,b}(H^+, OH^-) \quad (4.12)$$

De este modo, utilizando las ecuaciones (4.10), (4.11) y (4.12), se obtiene la expresión (4.13) que relaciona los potenciales electroquímicos en la superficie y en la disolución para los iones H^+ (y análogamente para los iones OH^-):

$$\mu_s^0(H^+) + k_B T \ln a_s(H^+) + ze\phi_s = \mu_b^0(H^+) + k_B T \ln a_b(H^+) + ze\phi_b \quad (4.13)$$

Teniendo en cuenta que la diferencia de potencial $\phi_s - \phi_b$ obedece a la ecuación (4.9), y suponiendo que la contribución de los dipolos superficiales a la diferencia de potencial es despreciable ($\Delta\chi_{\text{dipolos}}=0$), se obtiene la ecuación (4.14). Ésta relaciona el potencial superficial de la partícula con los potenciales electroquímicos y coeficientes de actividad de las especies iónicas determinantes de potencial del sistema.

$$\psi_0 = \frac{1}{ze} [\mu_b^0(H^+) - \mu_s^0(H^+)] + \frac{k_B T}{ze} \ln \left(\frac{a_b(H^+)}{a_s(H^+)} \right) \quad (4.14)$$

De esta forma, cuando se modifica la actividad del ión determinante de potencial en

disolución, la proporción de H^+/OH^- en la superficie del óxido puede variar y, por tanto, también cambiará la diferencia de potencial $\phi_s - \phi_b$. Con estas ecuaciones queda claro cómo los iones H^+ y OH^- gobiernan el potencial superficial de la partícula de TiO_2 , por ello se conocen como iones determinantes de potencial. En general, reciben este nombre aquellos iones que presentan una gran afinidad por la superficie, de manera que pueden considerarse como parte de ella aunque no constituyan la red cristalina del sólido.

Cuando la diferencia de potencial debida a la disposición de las cargas libres en la región interfacial es cero ($\psi_0=0$), el sistema se halla en la situación de punto de carga nula (PZC, "Point of Zero Charge"), en cuyo caso de la ecuación (4.13) se obtiene:

$$\mu_s^0(H^+) + k_B T \ln [a_s(H^+)]_{PZC} + ze[\Delta\chi_{dipolos}]_{PZC} = \mu_b^0(H^+) + k_B T \ln [a_b(H^+)]_{PZC} \quad (4.15)$$

Restando la ecuación (4.15) a la ecuación (4.13) resulta:

$$ze(\phi_s - \phi_b - \Delta\chi_{dipolos}) = k_B T \ln \left(\frac{a_b(H^+) [a_s(H^+)]_{PZC}}{[a_b(H^+)]_{PZC} a_s(H^+)} \right) \quad (4.16)$$

Si se supone que la diferencia de potencial debida a los dipolos superficiales es muy pequeña ($\Delta\chi_{dipolos} \cong 0$), se obtiene la ecuación genérica para el potencial superficial de la partícula (Ec. 4.17).

$$\psi_0 = \frac{k_B T}{ze} \ln \left(\frac{a_b(H^+)}{[a_b(H^+)]_{PZC}} \right) - \frac{k_B T}{ze} \ln \left(\frac{a_s(H^+)}{[a_s(H^+)]_{PZC}} \right) \quad (4.17)$$

Según la ecuación (4.17), el potencial superficial ψ_0 viene determinada por la concentración de una sola especie iónica (H^+). Si la actividad del ión H^+ en la superficie es independiente de que el sistema se encuentre o no en la situación de PZC, el segundo término de la ecuación 4.17 será nulo. Por tanto, el sistema mostrará un comportamiento nerstiano puro, es decir, su potencial será función lineal del pH de la suspensión:

$$\psi_0 = 2.303 \frac{k_B T}{ze} (pH_{PZC} - pH) \quad (4.18)$$

A pesar de los intentos de utilizar la ecuación de Nerst para describir el comportamiento de los óxidos, se ha probado que esta aproximación no es del todo válida [Hunter, 1987]. El problema reside en la suposición de que la actividad de los iones determinantes de potencial sea independiente del potencial superficial. Para un sistema inorgánico como el AgI este argumento es aceptable, ya que siempre existe una gran cantidad de iones I⁻ y Ag⁺ en superficie y sólo un ligero cambio en su concentración produce un potencial superficial apreciable. Sin embargo, en la superficie de un óxido no ocurre lo mismo. Cuando la interfase del óxido se encuentra en el punto de carga nula, la cantidad de lugares superficiales positivos y negativos se iguala, pero esta cantidad es muy pequeña. Así, al aumentar la concentración de lugares superficiales positivos, alejándose del PZC, los alrededores de la superficie cambian de manera muy significativa, y la actividad de los iones H⁺ no puede asumirse constante. Por ello, suponer un comportamiento Nerstiano en óxidos da lugar a resultados erróneos. Si bien, según establece Hunter para el caso concreto del dióxido de titanio las desviaciones respecto a este comportamiento son del orden de un 10% [Hunter, 1987].

Por otra parte, existen estudios de la interfase de dióxido de titanio en medio acuoso que utilizan el modelo de comportamiento nerstiano y además tienen en cuenta el efecto que la concentración de iones (I) produce sobre los coeficientes de actividad (a), según el desarrollo de Debye y Hückel a bajas concentraciones de electrolito, y resolviendo la ecuación de Poisson-Boltzmann para interacciones coulombianas [Kosmulski, 1992 y 1993; Hunter, 1993]. La dependencia del coeficiente de actividad del tipo: $a \propto \exp(-I^{1/2})$ permite describir a Kosmulski el potencial superficial de óxidos cargados [Kosmulski, 1993 y 1995].

4.2.3. MODELOS DE DOBLE CAPA ELÉCTRICA

Modelo de Helmholtz

La primera descripción cualitativa de la doble capa eléctrica (d.c.e.) la realizó Helmholtz en 1879 [Hunter, 1993; Dukhin y Derjaguin, 1974] postulando que la d.c.e. estaba constituida por una distribución de cargas en la interfase sólido - líquido similar a la de un condensador de placas planas. Las cargas del sistema formarían así dos planos cargados, uno de ellos coincidiendo con la superficie de la partícula y cargado con iones de un signo y el otro plano sería el constituido por iones de signo opuesto, denominados “contraiones”, en el electrolito y muy cerca de la superficie de la partícula.

La magnitud y signo de las cargas, así como la distancia de separación de los planos fijos de la d.c.e. (en relación con la diferencia de potencial eléctrico de la interfase) dependía, según su modelo, de la naturaleza de la partícula y del electrolito.

Modelo de Gouy-Chapman

Posteriormente, el modelo de Gouy-Chapman (1910 y 1913) vino a modificar el modelo inicial de capa fija por otro que asumía que los contraiones se encuentran en una capa difusa con capacidad de movimiento en el seno de la disolución. La distribución de los iones de la capa difusa obedece a un estado de equilibrio entre la agitación térmica de los contraiones y la atracción electrostática que éstos sienten hacia los iones de la superficie de la partícula.

En este caso, la situación de equilibrio implica que el potencial electroquímico de los iones sea constante en todos los puntos de la interfase, por lo que los iones ofrecerían una distribución de Boltzmann (Ec. 4.19).

$$n_i = n_{i,0} e^{\frac{-z_i e \psi}{k_B T}} \quad (4.19)$$

siendo n_i la concentración de iones de tipo i en un punto de la d.c.e., $n_{i,0}$ la concentración de esa misma especie iónica en la disolución lejos de la superficie, y ψ el potencial electrostático en un punto de la d.c.e.

Para obtener el potencial electrostático, ha de cumplirse la ecuación de Poisson, que junto con la ecuación (4.19) da lugar a la ecuación de Poisson-Boltzmann (Ec. 4.20).

$$\nabla^2 \psi = -\frac{1}{\epsilon_r \epsilon_0} \sum_i n_{i,0} e z_i e^{-\frac{z_i e \psi}{k_B T}} \quad (4.20)$$

cuya solución da la relación entre la densidad de carga superficial de la capa difusa (σ_d) y el potencial electrostático en la d.c.e. (ψ).

Para una partícula esférica, la ecuación de Poisson-Boltzmann se puede resolver analíticamente cuando se hace la suposición de que la energía eléctrica ($z_i e \psi$) sea pequeña en comparación con la energía térmica ($k_B T$), en cuyo caso el término exponencial la ecuación 4.20 puede desarrollarse en una serie de potencias, encontrando una solución a la ecuación en la aproximación conocida como de Debye-Hückel (Ec. 4.21). Esta aproximación no será válida cuando los valores del potencial son elevados.

$$\psi = \psi_0 a \frac{\exp(-\kappa(r - a))}{r} \quad (4.21)$$

siendo ψ_0 el potencial en la superficie, a el radio de la partícula, r la variable radial de distancia cuyo origen se encuentra en el centro de la partícula y κ es el parámetro de Debye-Hückel (Ec. 4.22) cuya inversa se denomina “espesor de la doble capa eléctrica” o “longitud de Debye de la d.c.e.”.

$$\kappa = \left(\frac{e^2 \sum_i n_{i,0} z_i^2}{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T} \right)^{1/2} \quad (4.22)$$

La solución completa a la ecuación de Poisson-Boltzmann para un caso general de partículas esféricas inmersas en un electrolito simétrico ($z:z$) se halla en función de una sola coordenada espacial radial que da la distancia de un punto cualquiera del medio a la superficie de la partícula, x (Ec. 4.23).

$$\tanh\left(\frac{ze\psi}{4k_B T}\right) = \tanh\left(\frac{ze\psi_d}{4k_B T}\right) \exp(-\kappa(x - \delta)) \quad (4.23)$$

siendo ψ_d el potencial en el plano que define la capa difusa y δ la distancia del plano difuso a la superficie de la partícula.

Modelo de Stern

La suposición de que los iones sean cargas puntuales que hace el modelo de Gouy-Chapman da lugar a resultados de concentraciones iónicas en la vecindad de la superficie de la partícula físicamente inaceptables.

Las principales correcciones al modelo anterior vinieron de la mano del modelo de Stern (1924). Por una parte tenía en cuenta una reordenación de los dipolos de disolvente a causa del intenso campo eléctrico existente cerca de la superficie de la partícula; y por otra, tomaba en consideración el volumen o tamaño de los iones, por lo que el acercamiento y concentración de los mismos en la superficie se vieron limitados. De este modo, el modelo propuesto por Stern era una modificación del de Gouy-Chapman basado en las consideraciones fundamentales.

Este modelo considera que existen dos regiones en el interior de la d.c.e. La *región interna o capa de Stern* se encuentra cerca de la superficie de la partícula, y la *región externa o capa difusa* se encuentra más alejada y en ella la ecuación de Poisson-Boltzmann da una descripción adecuada del comportamiento del potencial.

Existe una primera capa, adyacente a la superficie de la partícula, de iones específicamente adsorbidos sobre la superficie que son fijos. Teniendo en cuenta sus tamaños se delimita el plano determinado por sus centros geométricos (a una distancia x_1 de la superficie) conocido como *Plano Interior de Helmholtz*. Por lo que el potencial de la partícula aumentará desde el potencial superficial (ψ_0) de forma lineal hasta un valor llamado potencial de Stern (ψ_s).

Existe, adyacente a la primera, una segunda capa compuesta por distintos contraiones cuyos volúmenes y capas de hidratación se tienen en cuenta. El modelo limita esta capa entre el *plano interior de Helmholtz* y el *plano exterior de Helmholtz*, situado este último a una distancia x_2 de la superficie (Fig. 4.1) donde el valor del potencial se conoce como potencial difuso (ψ_d).

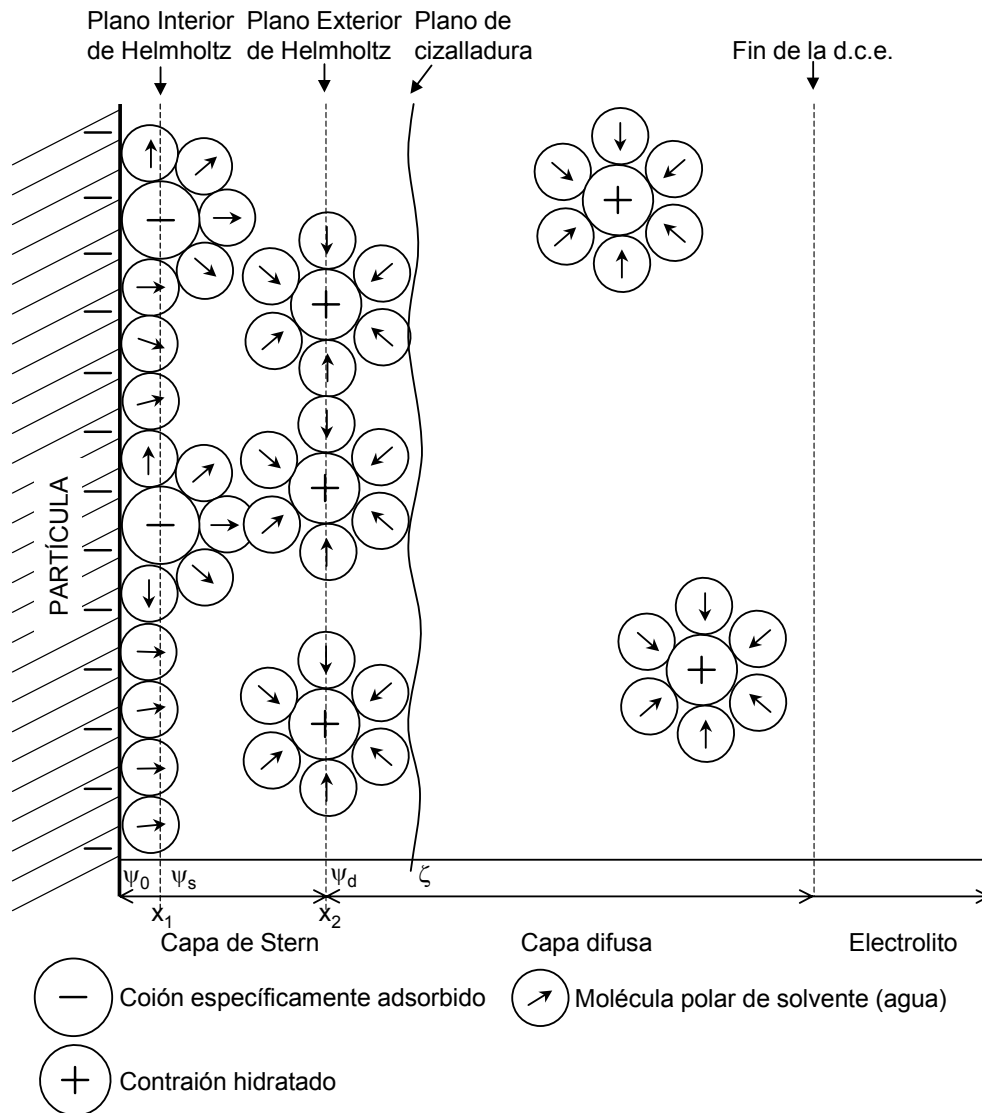


Figura 4.1. Representación esquemática de la d.c.e. según el modelo de Stern.

La capa delimitada por la superficie de la partícula y el *plano exterior de Helmholtz* se denomina *capa de Stern* (Fig. 4.1), a partir de ella se considera que comienza la *capa difusa* y se extiende hasta el volumen de la disolución. En ella la distribución de potencial y de carga se obtienen a partir de la expresión de Poisson-Boltzmann. Esta región difusa contiene una capa de iones hidratados móviles, la cual viene delimitada exteriormente por un plano llamado *plano de deslizamiento o cizalladura*, cuyo potencial se denomina *potencial zeta* (ζ). Éste se determina por técnicas electrocinéticas y suele coincidir con el potencial difuso (ψ_d), ya que el plano exterior de Helmholtz está muy cercano al de cizalla (Fig. 4.1).

Entre $x=0$ y $x=x_1$ el potencial disminuye linealmente con la distancia, igual que ocurre en el espacio ocupado por un dieléctrico entre las placas de un condensador plano. El potencial y la densidad de carga en cada zona, vienen definidas por las interacciones entre los iones, moléculas y dipolos con la superficie de la partícula, teniendo en cuenta el tamaño de los mismos.

La densidad de carga se obtiene usando una isoterma de adsorción de Langmuir [Verwey y Overbeek, 1948]. Si N_s es el número de sitios de adsorción por unidad de superficie, n_{ia} el número de iones tipo i adsorbidos por unidad de superficie y n_{id} la densidad volumétrica de iones de la especie i presentes en disolución, el número de sitios libres en la superficie será $N_s - n_{ia}$ y en disolución $N_A \rho / M$, siendo N_A el número de Avogadro, ρ la densidad del medio y M el peso molecular del disolvente. Entonces, la fracción de sitios ocupados por iones de la especie i en la superficie será $n_{ia} / (N_s - n_{ia})$ y en la disolución $n_{id} / (\rho N_A / M)$. Estas magnitudes se pueden expresar en función de la concentración molar de iones tipo i en el electrolito (C_i) siendo $n_{id} = N_A C_i$.

Sabiendo que la densidad superficial de carga en la capa de Stern debida al ion i es:

$$\sigma_{si} = n_{ia} z_i e \quad (4.24)$$

se obtiene la siguiente expresión para la carga superficial total en la capa de Stern:

$$\sigma_s = \sum_i \frac{N_s z_i e}{1 + \frac{\rho}{M C_i} e^{-\frac{w_i}{k_B T}}} \quad (4.25)$$

La energía w_i se divide en dos términos, uno electrostático ($z_i e \psi_d$) y otro químico ($z_i e \phi_i$), siendo este último la contribución energética de adsorción específica de la especie i en la capa de Stern.

La región de la d.c.e. que se extiende desde $x=x_1$ hasta donde no se notan los efectos de la partícula (electrolito, $x=\infty$), es la capa difusa y tiene una densidad de carga superficial (σ_d , Ec. 4.26) que se obtiene al resolver la ecuación de Poisson-Boltzmann para el potencial y calculando la carga posteriormente.

$$\sigma_d = \pm \sqrt{2\epsilon kT \sum_i n_{i0} \left(e^{\frac{z_i e \psi_0}{k_B T}} - 1 \right)} \quad (4.26)$$

En un medio que contiene un electrolito simétrico de valencia 1, la densidad de carga de la capa difusa será:

$$\sigma_d = \sqrt{8\epsilon RTC} \sinh\left(\frac{e\psi_d}{2k_B T}\right) \quad (4.27)$$

Teniendo en cuenta que el modelo establece que la capa de Stern es como un condensador plano, la relación de la diferencia de potencial entre la superficie y la capa de Stern y la densidad de carga en la superficie (σ_0), obedece a la ecuación de un condensador plano.

$$\sigma_0 = \frac{\epsilon}{x_1} (\psi_0 - \psi_d) \quad (4.28)$$

La condición de electroneutralidad (4.29) ha de cumplirse en la totalidad de la doble capa eléctrica.

$$\sigma_0 + \sigma_s + \sigma_d = 0 \quad (4.29)$$

De esta manera quedan determinadas las densidades superficiales de carga que caracterizan a la d.c.e. según este modelo.

Las densidades de carga en los óxidos alcanzan valores muy altos y el gran crecimiento que se da en las mismas cuando se produce un cambio de pH requieren una justificación. Sobre todo, si se observa que las medidas de potenciales en la capa difusa en estos sistemas dan valores demasiado bajos [Kosmulski, 2001]. Hunter apunta que este fenómeno puede deberse a que la mayor parte de la carga superficial está compensada por la adsorción de contraiones en la zona entre la superficie y el plano exterior de Helmholtz [Hunter, 1993].

Wright y Hunter detectaron un problema de aplicación de este modelo asociado a materiales óxidos. En estos sistemas, grandes valores de carga superficial se ven acompañados de pequeños potenciales zeta (ζ), como ocurre con SiO_2 y Al_2O_3 [Wright y Hunter, 1973]. Así, comprobaron que el modelo de Stern fallaba en estos sistemas. Por ello, se utilizan otras alternativas que tienen en cuenta este efecto: el modelo de sitio ligado/sitio disociado, modelo de gel poroso y de adsorción estimulada.

Modelo de sitio ligado/sitio disociado

Este modelo considera que la superficie del óxido está compuesta por lugares anfotéricos, que pueden adquirir carga positiva o negativa dependiendo del pH del medio que los rodea [Levine y Smith, 1971; Healy y White, 1978] (Fig. 4.2). El parámetro de ajuste más relevante en este modelo es la diferencia de la constante de asociación y disociación de los lugares anfotéricos (ΔpK).

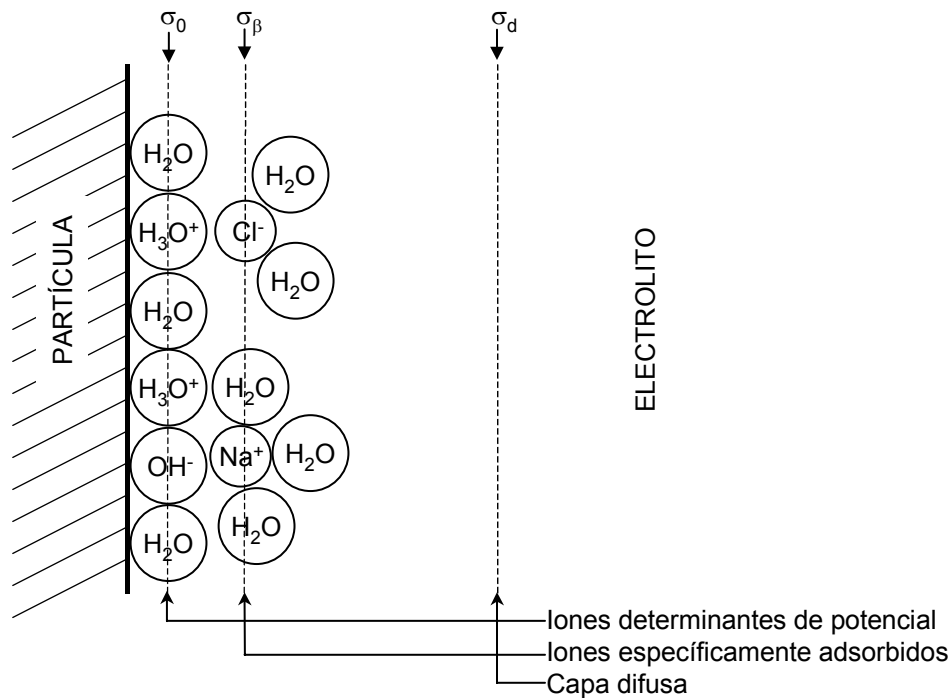


Figura 4.2. Representación esquemática de la d.c.e según el modelo Sitio Ligado / Sitio Disociado.

Sin embargo, se encuentra que este modelo falla para SiO_2 y TiO_2 al intentar justificar simultáneamente datos de potencial zeta y de carga superficial [Fernandez-Nieves y de las Nieves, 1998]. Así, aparece una extensión coherente del modelo, que considera la interfase como un complejo superficial de lugares superficiales cargados por los iones que forman parte del electrolito. Tiene en cuenta los potenciales de adsorción de los iones y los efectos de carga discreta en la superficie de la partícula.

Las constantes de equilibrio que relacionan las distintas ecuaciones químicas de formación de los complejos superficiales, son los parámetros ajustables de este modelo.

Los sitios anfotéricos en la superficie (N_s) de la partícula, pueden formar especies positivas (N_{s+}) y negativas (N_{s-}). En el PZC, cuando el número de lugares positivos y negativos coinciden, la fracción de sitios cargados positiva o negativamente (ϕ_0) viene dada por la siguiente expresión.

$$\phi_0 = \frac{\alpha_- N_{s-}}{N_s} = \frac{\alpha_+ N_{s+}}{N_s} \quad (4.30)$$

Siendo α_- y α_+ la proporción de sitios ocupados por iones negativos y positivos, respectivamente. La diferencia entre las constantes de asociación y disociación de iones viene dada por la ecuación (4.31).

$$\Delta pK = pK_- - pK_+ = 2 \text{Log} \left(\frac{1 - 2\phi_0}{\phi_0} \right) \quad (4.31)$$

El parámetro ΔpK da idea de la cantidad de carga que hay en la interfase óxido/electrolito. Cuando ésta se encuentra en el PZC, se cumple la relación (4.32).

$$pH_{PZC} = \frac{pK_+ + pK_-}{2} \quad (4.32)$$

Los valores negativos de ΔpK corresponden a superficies que tienen un gran número de cargas positivas y negativas en el PZC (como AgI con $\Delta pK \sim -3$). Cuando ΔpK crece hacia valores positivos, la cantidad de especies cargadas en el PZC decrece. Para la superficie de un óxido se tiene que, en la mayoría de los casos, $\Delta pK \sim 3$. Hay casos especiales como el de SiO_2 , que necesitan que el valor de ΔpK esté en torno a 10 para poder describir su comportamiento [Healy y White, 1978].

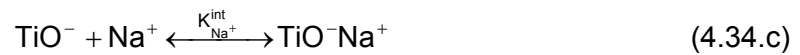
La ecuación (4.31), aplicada a óxidos, indica que la mayoría de los sitios anfotéricos no tienen carga en las cercanías del PZC, ya que se obtienen valores de ϕ_0 entre 10^{-1} y 10^{-5} . Cuando $\phi_0 \ll 1$ se cumple la expresión (4.33).

$$\left(\frac{d\psi_0}{dpH} \right)_{\sigma_0 \rightarrow 0} = 58,9 \text{ mV} - \frac{k_B T}{2N_s e^2} \frac{1}{\phi_0} \left(\frac{d\sigma_0}{dpH} \right); \quad 25^\circ \text{C} \quad (4.33)$$

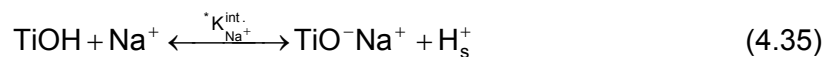
El primer término de la derecha es la pendiente correspondiente a un comportamiento tipo Nerst, y el segundo se hace importante sólo para valores pequeños de ϕ_0 , y se acerca a un máximo (0.5) cuando el sistema adquiere el comportamiento nerstiano.

Este modelo describe los resultados de carga y potencial zeta en óxidos; sin embargo, falla desde el punto de vista cuantitativo. Una mejor descripción cuantitativa la encontraron Yates y Davis al introducir un conjunto de reacciones químicas en la superficie de las partículas capaces de dar cuenta de la carga superficial y de la adsorción específica de iones [Yates y col., 1980; Davis y col., 1978 y 1978b].

Si el óxido es TiO_2 , los lugares anfotéricos se ionizan de la forma indicada en las reacciones (4.34.a) y (4.34.b), y si el electrolito en disolución es NaCl, se forman los complejos superficiales $\text{TiOH}_2^+\text{Cl}^-$ y TiO^-Na^+ según las ecuaciones (4.34.c) (4.34.d), indicando cómo se produce la adsorción específica de iones sobre la superficie:



Teniendo en cuenta que la reacción (4.34.c) puede expresarse de esta otra forma:



donde el subíndice “s” indica que la especie iónica permanece en la superficie de la partícula.

Suponiendo que la carga superficial está contenida en el plano de ψ_0 y que ψ_i es el potencial en el plano donde se produce la adsorción específica, mientras que los iones Na^+ están en el plano interior de Helmholtz, las constantes de disociación o de formación de complejos $*K_{\text{Na}^+}^{\text{int.}}$, obedecen a la siguiente ecuación.

$$*K_{\text{Na}^+}^{\text{int.}} = \frac{[\text{TiO}^-\text{Na}^+][\text{H}^+]_s}{[\text{TiOH}][\text{Na}^+]_s} = \frac{[\text{TiO}^-\text{Na}^+][\text{H}^+]}{[\text{TiOH}][\text{Na}^+]} e^{\frac{e(\psi_i - \psi_0)}{k_B T}} \quad (4.36)$$

La determinación experimental de las constantes intrínsecas de ionización ($p^*K^{int.}$) da lugar a valores comprendidos entre 3 y 10 [Hunter, 1987; Janssen, 1984]. Si estos resultados se interpretan en términos del modelo de Stern, se llega a la conclusión de que la energía química ($\sim 10k_B T$) para unir iones que no están específicamente adsorbidos, no adquiere valores razonables [Hunter, 1987]. Este punto crítico en el modelo de Sitio Ligado / Sitio Disociado podría resolverse teniendo en cuenta la distribución de carga discreta en la superficie, es decir, atendiendo a la distribución de lugares superficiales que contribuyen a la carga de la partícula.

Modelo de gel poroso

Considera la superficie de la partícula como una capa hidrolizada de gel en equilibrio electroquímico con un electrolito. Se supone que esta región (gel) es permeable a todos los iones determinantes de potencial, mientras que los demás iones permanecen en el electrolito (Fig. 4.3). De esta manera, una gran carga superficial podría verse acompañada por un valor pequeño de potencial zeta, como se da en los casos de partículas de óxidos.

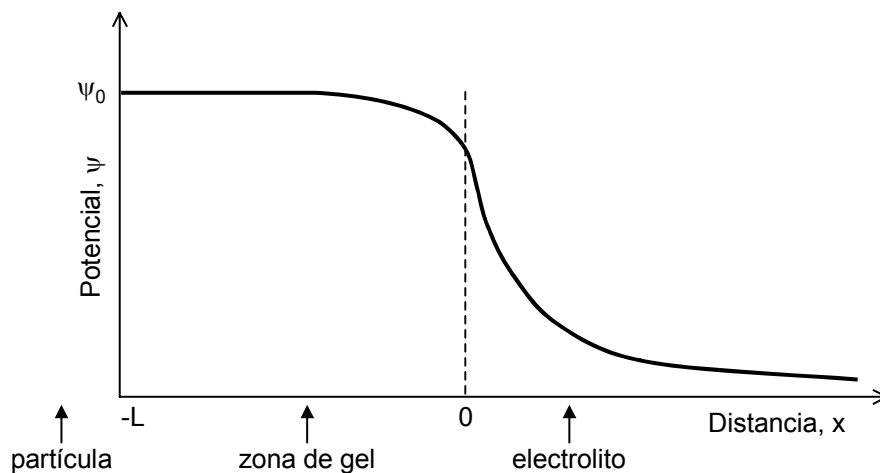


Figura 4.3. Distribución de potencial en la interfase óxido/electrolito según el modelo de gel poroso.

En principio este modelo fue ideado por Lier en 1960, luego fue Lyklema (1968) quien desarrolló una teoría aproximada; y Perram en 1974 hizo cálculos más elaborados que dieron explicación al fenómeno más significativo de la d.c.e. en óxidos: se obtienen cargas superficiales altas y potenciales difusos bajos. Pero el principal problema de este

modelo está en resolver la ecuación de Poisson en el seno del medio poroso, cuyo espesor es finito y en cuyo interior se encuentran las cargas superficiales y una fracción no despreciable de contraiones.

La resolución del problema matemático que presenta este modelo es bastante complicada, incluso para un electrolito 1:1. Pero destacaremos que en la superficie del dióxido de titanio se obtienen resultados satisfactorios con este modelo, cuando la anchura de la capa de gel (L) es de 2-6 nm; obteniéndose valores para el potencial químico de adsorción de iones indiferentes de $-2k_B T$, valores bastante más coherentes que con el modelo de sitio ligado. En cualquier caso, no existen demasiadas evidencias experimentales de que las superficies de los óxidos sean siempre porosas, salvo en el caso del óxido de silicio.

El **modelo de adsorción estimulada** se utilizó para explicar el aumento en la adsorción de iones OH^- al aumentar la concentración de iones calcio en los silicatos de calcio [Stein, 1979]. Sin embargo, no vamos a entrar en su desarrollo dado que en nuestro caso no se han observado fenómenos parecidos.

4.2.4. MOVILIDAD ELECTROFORÉTICA Y POTENCIAL ZETA

Aunque los objetivos de este trabajo no son los de evaluar las distintas teorías de conversión de movilidad electroforética a potencial zeta (ζ), resulta necesario hacer una breve revisión de éstas, para comprender los conceptos de d.c.e. introducidos en el apartado 4.2.3, y saber cuál es su relación con las medidas derivadas de las técnicas electrocinéticas empleadas. Dichas técnicas (capítulo 2: “Materiales y métodos experimentales”) producen, bajo el efecto de un campo eléctrico externo, el desplazamiento relativo entre la partícula y la disolución en que se halla. El valor del potencial eléctrico superficial en el plano donde tiene lugar ese movimiento relativo se llama **potencial zeta** o de cizalladura, y esa interfase, plano de cizalla.

Existen distintos métodos para determinar el potencial zeta. El más antiguo, el de Helmholtz, ha servido de base a los que le sucedieron. Las hipótesis que hizo Helmholtz se pueden resumir así [Helmholtz, 1879]:

- La partícula se considera no conductora, pero el medio que la rodea sí.
- La partícula es indeformable.
- Existe una capa de moléculas de líquido, pegada a la superficie de la partícula, que permanecen fijas durante el movimiento.
- La diferencia de potencial entre la capa adherida y la región del líquido, que está tan alejado de la superficie como para no sentir su efecto, se define como potencial zeta.
- Se considera que la partícula es muy grande, de modo que la d.c.e. tiene un espesor (κ^{-1}) muy pequeño comparado con su radio, a ($\kappa a \gg 1$).
- Se supone que el flujo es laminar.
- La viscosidad (η) y la constante dieléctrica (ϵ_r) son iguales dentro y fuera de la d.c.e. de la partícula.

La relación entre potencial zeta (ζ) y movilidad electroforética (μ_e) a la que se llega se conoce como **ecuación de Smoluchowski**:

$$\mu_e = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r}{\eta} \zeta \quad (4.37)$$

Las primeras correcciones a esta teoría vinieron de la mano de **Debye y Hückel**. Introdujeron un factor geométrico (c) que valía $2/3$ para esferas [Hückel, 1913].

$$\mu_e = c \frac{\varepsilon}{\eta} \zeta \quad (4.38)$$

Posteriormente, **Henry** utiliza las ideas de d.c.e de Gouy-Chapman y Stern y una serie de suposiciones adicionales:

- Flujo laminar en el movimiento electroforético de la partícula.
- Suponiendo que la viscosidad es constante y el fluido incompresible, se aplica la ecuación de Navier-Stokes.

De esta manera se llega a la siguiente relación entre movilidad y potencial zeta.

$$\begin{aligned} \mu_e &= \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{\eta} \zeta F(\kappa a, k') \\ F(\kappa a, k') &= 1 + 2\lambda \{f_1(\kappa a) - 1\} \\ \lambda &= \frac{1 - k'}{2 + k'}; \quad k' = \frac{\lambda_p}{\lambda_0} \end{aligned} \quad (4.39)$$

k' es el cociente entre la conductividad de la partícula (λ_p) y la de la disolución (λ_0). $f_1(\kappa a)$ es un desarrollo en serie de potencias de κa (κ : parámetro de Debye-Hückel, a : radio de la partícula) cuando $\kappa a < 1$ y de $-\kappa a$ cuando $\kappa a > 1$.

La teoría de Henry supone que el potencial en la d.c.e. puede describirse mediante la solución linealizada de la ecuación de Poisson-Boltzmann, por lo que tal solución tendrá validez sólo cuando $e\zeta < k_B T$. Además, asume que la doble capa no cambia al verse sometida a un campo eléctrico y a su propio movimiento.

Sin embargo, la partícula se ve realmente sometida a un campo eléctrico que cambia la configuración iónica de su d.c.e., cambiando así su simetría. Cuando alcanza el equilibrio, su movimiento viene dado por el balance entre cuatro fuerzas: eléctrica, viscosa (Ley de Stokes), la de retardo electroforético (debida a la interacción hidrodinámica entre los iones de la capa difusa y las moléculas del electrolito) y la debida al efecto de relajación, fenómeno que aparece por oposición al movimiento de los centros de la capa difusa y de la partícula.

Utilizando la ecuación de Poisson para el potencial electrostático total, teniendo en cuenta el campo externo aplicado, la imposición de flujo total de iones estacionario (incluyendo todos los iones que hay alrededor de la partícula) y la ecuación de Navier-Stokes para la distribución de velocidades en un fluido estacionario, se obtiene un sistema de ecuaciones cuya solución es complicada.

Para una partícula esférica Overbeek y Booth obtienen una expresión que da la movilidad electroforética como una serie infinita de potencias de ζ , de la que sólo los primeros coeficientes de la serie fueron calculados [Hunter, 1981]. Más tarde Wiersema *y col.* solucionan el problema mediante un programa de cálculo [Moleón Baca, 1990]. Mientras, O'Brien & White y Dukhin & Derjaguin desarrollan otros métodos para resolver el problema en partículas esféricas [Verwey y Overbeek, 1948; Moleón Baca, 1990; Fernández-Nieves, 1997].

Dukhin y Semenikhin tienen en cuenta la conductividad iónica dentro de la d.c.e. cuando la partícula se desplaza. Distinguen dos tipos: la conductividad superficial provocada por la transferencia de iones a través de la parte móvil de la d.c.e., y la conductividad superficial anómala, que da cuenta de los movimientos de carga en la parte fija. Además, incluyen los efectos de polarización de la atmósfera iónica alrededor de la partícula.

Dado que no se van a utilizar estas teorías en este trabajo, no consideramos necesario realizar un estudio más profundo. Para el sistema objeto de nuestro estudio con TiO₂ Degussa P25, Fernández-Nieves *y col.* han llevado a cabo la aplicación de las diversas teorías de conversión de movilidad electroforética a potencial zeta. En sus trabajos establecen la influencia de la polarización de la d.c.e. y de la conductividad superficial para el sistema TiO₂-disolución acuosa [Fernández-Nieves *y col.*, 1997 y 1998].

4.3. CONSIDERACIONES PRELIMINARES DE ESTABILIDAD COLOIDAL

Se dice que una suspensión coloidal es estable cuando las partículas permanecen separadas unas de otras durante largos periodos de tiempo. La estabilidad coloidal de los sistemas liofílicos se debe a su estabilidad termodinámica, lo que quiere decir que la energía libre de Gibbs de la suspensión es menor que la de los componentes de la misma cuando están separados; por tanto, la dispersión de las partículas puede ser estable de forma indefinida.

Cuando se trata de sistemas liofóbicos, existe también una fuerza atractiva (fuerza de Van der Waals) entre partículas, de manera que cuando se acercan lo suficiente unas a otras esta fuerza predomina y hace que las partículas se unan y permanezcan unidas. En tal caso el sistema puede permanecer estable sólo durante ciertos periodos de tiempo durante los que actúe otra fuerza (“estabilizadora”) que evite el acercamiento entre partículas mientras éstas se hallan describiendo un movimiento Browniano. Estos sistemas son termodinámicamente inestables, aunque la barrera de energía que los mantiene estables es sólo una barrera cinética. Es decir, si las partículas poseen energía cinética suficiente, podrán superar la barrera que proporcionaba la estabilidad al sistema debida a una fuerza estabilizadora. En este tipo de sistemas, transcurrido un cierto tiempo, se llega a la agregación.

Hablar de sistemas liofóbicos estables o inestables es difícil si no se precisan correctamente en qué condiciones. Transcurrido el tiempo suficiente, cualquier sistema estable puede llegar a coagular aunque sea a una velocidad muy lenta.

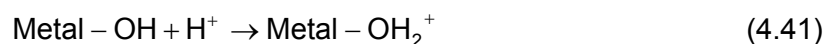
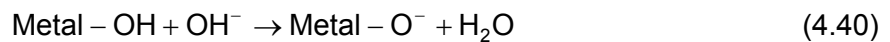
4.3.1. TEORÍA DLVO

Las partículas en una suspensión coloidal están en constante movimiento, por ello es lógico pensar que se producirán colisiones entre ellas con una determinada frecuencia en el curso de su movimiento Browniano. Tras el acercamiento de las partículas, la interacción entre ellas hace que se atraigan y permanezcan unidas. La formación de agregados de partículas es un fenómeno que se conoce como agregación.

En los sistemas de coloides liofóbicos el estado termodinámicamente estable es aquel en el que las partículas se unen unas a otras de manera que se condensan en un gran agregado. Dichos sistemas sólo permanecerán en estado coloidal sin agregación cuando existan los mecanismos necesarios para prevenir la agregación, en tal caso se dice que el sistema es estable.

Para analizar la estabilidad coloidal de un sistema hay que realizar un estudio de los mecanismos que evitan o inducen el proceso de agregación de partículas. Existen dos formas de producir estabilidad coloidal; la primera se debe a la carga eléctrica que tienen en la superficie todas las partículas de la suspensión, lo cual produce repulsiones coulombianas entre partículas evitando que se acerquen. La segunda manera se consigue adsorbiendo sobre la superficie de la partícula una capa de alguna sustancia capaz de evitar el acercamiento entre partículas, esa sustancia suele ser una molécula de polímero de gran tamaño la cual impide que se acerquen otras partículas a su superficie. Ambas se conocen respectivamente como estabilización eléctrica y estabilización estérica.

La mayoría de los óxidos metálicos tienen en su superficie una capa de especies de hidróxido del metal, lo cual le confiere un carácter anfotérico haciendo que las especies adquieran carga positiva o negativa dependiendo del pH del medio que los rodea.



Cuando las partículas se ponen en contacto con un medio líquido que contiene un determinado electrolito, puede ocurrir que los iones de un signo tengan tendencia a ser adsorbidos sobre el sólido, mientras que los iones de signo opuesto permanecen en el medio que las rodea. Las actividades de los iones del electrolito (a_{A^+} , a_{B^-}) cumplen la siguiente ecuación química que los relaciona con su producto de solubilidad (K_s).

$$a_{A^+} \cdot a_{B^-} = K_s \quad (4.42)$$

Modificando la concentración de alguno de los iones por adición de un electrolito, la concentración del otro ion cambiará hasta que se vuelva a cumplir la ecuación (4.42) y así se modificará la cantidad de iones adsorbidos sobre el sólido cambiando así el potencial electrostático en la superficie de la partícula.

Si tenemos una partícula coloidal con una carga de un determinado signo rodeada de un electrolito, los iones de signo opuesto (contraiones) son atraídos por la partícula hacia su superficie por el campo eléctrico que crea su carga, pero los contraiones además están sometidos a un movimiento de agitación térmica, por lo que estos iones tienden a difundirse por los alrededores de la partícula en lugar de quedarse completamente ligados a la superficie sólida de la misma. El balance global de ambos efectos es una distribución de contraiones que es más concentrada en las proximidades de la superficie y progresivamente disminuye al alejarse de la superficie hasta que alcanza la concentración de equilibrio del electrolito en zonas suficientemente alejadas de la partícula (ver epígrafe 4.2 sobre d.c.e.). La distancia a la que eso ocurre depende de la concentración de electrolito (menos de 1 nm para 1 M - muy concentrado - alrededor de 100nm para 10^{-5} M – muy diluido -).

La carga dispuesta según la configuración explicada anteriormente forma una d.c.e. alrededor de la partícula. Según la concentración de electrolito que tenga el medio, la doble capa difusa puede ser más ancha o, por el contrario, comprimirse. Proceso que se controlará mediante la adición de sal y dará lugar a procesos de agregación.

Es posible estudiar el proceso de agregación a escala microscópica o macroscópica. El primer punto de vista concierne al conocimiento de la cantidad de colisiones entre partículas que dan lugar a la formación de dobletes, tripletes, etc.; y el segundo se refiere a la utilización de la técnica de dispersión de luz por las suspensiones como método para detectar los procesos de agregación y estimar sus velocidades de formación de agregados.

Conocidos los iones determinantes de potencial, es posible modificar la concentración de uno de ellos de forma que la carga superficial de la partícula (positiva o negativa) empiece a disminuir. En tal caso, la fuerza de repulsión electrostática disminuye hasta un punto en el que el acercamiento entre partículas es tan grande que cada vez que una partícula se aproxima a otra la atracción debida a la fuerza de Van der Waals predomina, y hace que ambas permanezcan unidas. Por tanto, mediante el control de los iones determinantes de potencial se puede inducir o evitar la agregación del sistema; es lo que se conoce como coagulación por control de potencial.

La barrera que estabiliza la suspensión coloidal depende de la naturaleza de la superficie de la partícula. Si la dispersión está estabilizada por una barrera electrostática, su estabilidad depende de la magnitud de la barrera y de la extensión de la doble capa difusa que rodea a las partículas. En este sentido, es necesario distinguir entre los iones determinantes de potencial y los llamados iones indiferentes. Éstos últimos son los que no tienen ningún tipo de interacción específica con la superficie. La cantidad de iones determinantes de potencial determina la carga neta superficial de las partículas. Así, cuando la carga superficial es muy alta se espera que la dispersión tenga una gran estabilidad coloidal, pero ésta puede verse afectada por el cambio en la anchura de la d.c.e. (en la capa difusa). Al añadir una concentración elevada de electrolito indiferente a la suspensión se produce una compresión de su d.c.e. y la fuerza de repulsión entre las partículas disminuye hasta que se produce un fenómeno de coagulación rápida.

La concentración de electrolito para la cual el fenómeno de coagulación pasa de ser lento a rápido se conoce como concentración crítica de coagulación (c.c.c.), y constituye en una de los parámetros más importantes que caracterizan una suspensión coloidal. La c.c.c. de un determinado sistema depende de la carga del mismo. Para una carga fija, la c.c.c. depende del tipo del tipo de electrolito (simetría y valencia de los iones que contiene). La efectividad de un electrolito como agente coagulante aumenta con su contenido en iones multivalentes, por ello la valencia del contraion es el factor más importante en la coagulación.

La fuerte dependencia de la c.c.c. con la valencia del electrolito puede explicarse con la teoría de estabilidad de coloides liofóbicos, que proporciona una justificación de este hecho con la regla de Schulze-Hardy. La teoría DLVO (Deryaguin, Landau, Verwey y Overbeek) se basa en suponer que entre las partículas de un sistema estabilizado electrostáticamente existen dos tipos de fuerzas: la repulsión electrostática y una fuerza atractiva que tiende a unir a las partículas cuando éstas se acercan lo suficiente [Hiemenz, 1977; Israelachvili, 1992; Hunter, 1993].

La fuerza atractiva es la fuerza de Van der Waals de largo alcance. Su origen es el mismo que el de las fuerzas atractivas que existen entre átomos y moléculas de la misma naturaleza (fuerza de London).

Para las partículas coloidales se supone que las interacciones individuales de carácter atractivo de los átomos que las componen se suman. De esta forma, la fuerza neta entre partículas es una fuerza atractiva de mayor alcance que la que había entre moléculas y átomos. La fuerza de Van der Waals de largo alcance decrece con la inversa al cuadrado de la distancia de separación, distancia que se extiende a valores típicos del orden de magnitud de varias veces el tamaño de la partícula.

El potencial total de interacción entre partículas que se hallan en suspensión es igual a la suma del potencial repulsivo (V_R) y el atractivo (V_A) existente entre dichas partículas. El potencial atractivo viene dado por la interacción de Van der Waals, y el término repulsivo por la interacción electrostática entre partículas de la misma carga.

Si se trata la primera aproximación a dos planos cargados de extensión ilimitada, ambos potenciales adquieren las siguientes expresiones [Hunter, 1987]:

$$V_A = -\frac{A}{12\pi H^2} \quad (4.43)$$

$$V_R = \frac{64n^0 k_B T Z^2}{\kappa} e^{-\kappa H} \quad (4.44)$$

siendo H la separación entre ambos planos, A la constante de Hamaker, Z igual a $\tanh(ze\psi_0/4k_B T)$, κ es el parámetro de Debye-Hückel y n^0 la concentración de iones en el seno de la disolución homogénea.

El potencial total de interacción resulta ser de carácter repulsivo a distancias cortas e intermedias, mientras que su componente atractiva resulta efectiva a separaciones más grandes (Fig. 4.4).

Cuando se trata de dos partículas esféricas distintas, usando el método de Derjaguin se obtiene la expresión (4.45) del potencial repulsivo [Hogg y col., 1966; Kihira y Matijevic, 1992]. Dicho método considera la aproximación de un espesor de la d.c.e. mucho más pequeño que el tamaño de la partícula y el potencial superficial de la partícula suficientemente pequeño (aproximación de H.H.F.), lo cual supone utilizar la ecuación linealizada de Poisson-Boltzmann.

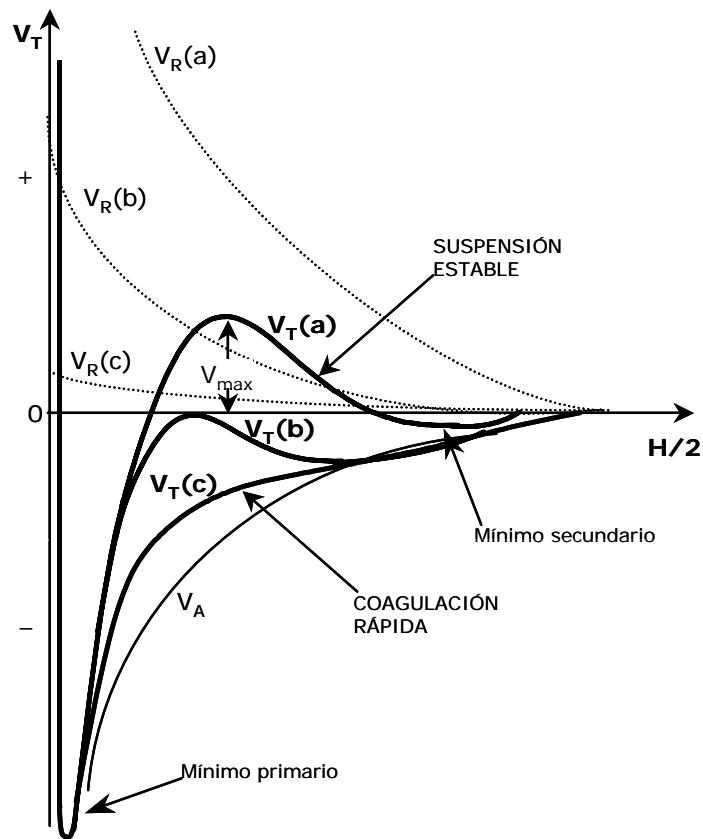


Figura 4.4. Potencial total de interacción entre dos superficies planas separadas una distancia H . Representan el caso de una suspensión estable (curvas a), una críticamente estable (curvas b, corresponden a la situación de c.c.c.) y otra inestable (curvas c). Las curvas de potencial repulsivo se corresponden con distintos valores de potencial superficial a la misma concentración de electrolito indiferente [Hunter, 1987].

$$V_R = \frac{\pi\epsilon_r\epsilon_0 a_1 a_2}{a_1 + a_2} \left(\frac{k_B T}{e} \right)^2 \left\{ 2\phi_1 \phi_2 \ln \left(\frac{1 + \exp(-\kappa H_0)}{1 - \exp(-\kappa H_0)} \right) + (\phi_1^2 + \phi_2^2) \ln(1 - \exp(-2\kappa H_0)) \right\} \quad (4.45)$$

donde $\phi_i = e\psi_i/k_B T$, ψ_i es el potencial superficial de cada una de las partículas, a_i es el radio de cada partícula ($i=1,2$), y H_0 la distancia mínima de separación entre las superficies esféricas de las partículas. Esta ecuación será de aplicación cuando la aproximación de H.H.F. es válida, esto es para $\psi_i < 50-60$ mV [Kihira y Matijevic, 1992].

El potencial atractivo, debido a la interacción de Van der Waals, entre dos tipos de partículas esféricas adquiere la siguiente forma [Hogg y col., 1966; Kihira y Matijevic, 1992].

$$V_A = -\frac{A}{6} \left\{ \frac{2a_1a_2}{H_0^2 + 2H_0(a_1 + a_2)} + \frac{2a_1a_2}{H_0^2 + 2H_0(a_1 + a_2) + 4a_1a_2} \operatorname{Ln} \left(\frac{H_0^2 + 2H_0(a_1 + a_2)}{H_0^2 + 2H_0(a_1 + a_2) + 4a_1a_2} \right) \right\} \quad (4.46)$$

siendo a_1 y a_2 el radio de cada partícula y A la constante de Hamaker.

Para el caso de dos partículas idénticas, de la misma naturaleza y del mismo tamaño, ambos potenciales verifican las ecuaciones (4.47) y (4.48).

$$V_R = 2\pi\epsilon_r\epsilon_0 a \psi^2 \operatorname{Ln}(1 + \exp(-\kappa H_0)) \quad (4.47)$$

$$V_A = -\frac{Aa^2}{3} \left\{ \frac{1}{H_0^2 + 4H_0a} + \frac{1}{(H_0 + 2a)^2} \operatorname{Ln} \left(\frac{H_0^2 + 4H_0a}{(H_0 + 2a)^2} \right) \right\} \quad (4.48)$$

En el epígrafe 4.4 (Resultados) de este capítulo se presentan los cálculos sobre el potencial total de interacción realizados para nuestro sistema experimental. Para ello, se ha tenido en cuenta un sistema de partículas cuya distribución de tamaños obedece a una gaussiana, basada en los resultados experimentales obtenidos durante las medidas de tamaño medio de partícula en condiciones de estabilidad [Fernández-Ibáñez y col., 2000 y 2003].

4.4. RESULTADOS

4.4.1. DETERMINACIÓN DE PUNTO DE CARGA NULA Y PUNTO ISOELÉCTRICO

Punto de Carga Nula

Los iones determinantes de potencial del TiO_2 dispersado en medio acuoso son los OH^- y H^+ del agua. El punto de carga nula (PZC, *Point of Zero Charge*) de las partículas de óxido en suspensión coloidal se define como el pH del medio para el cual la carga total de la superficie de las mismas es nula.

Como se ha venido explicando en el capítulo 3, el consumo lento de iones OH^- por las superficies de determinados óxidos, es un fenómeno que igualmente se da en nuestro sistema. La observación de este fenómeno por otros autores ha sugerido la idea de utilizarlo para estimar el valor del PZC de nuestra suspensión [Janssen 1984; Trimbo y Stein 1980 y 1980b; Fernández-Nieves y *col.* 1998b].

Partiendo de un pH básico no muy elevado, las muestras con TiO_2 mostraban un descenso espontáneo de pH. Este fenómeno ha sido objeto de estudio ya en el capítulo anterior, así que ahora centraremos nuestra atención en otro tipo de fenómenos observados en las suspensiones.

Se observa que el consumo de OH^- viene siempre acompañado de una pérdida de carga superficial de las partículas. Éstas tienen inicialmente una determinada carga negativa dada por el pH básico (~ 9) de partida; a medida que va cambiando de pH hacia valores más bajos, la carga superficial negativa disminuye hasta que alcanza un valor cero (PZC). La presencia de una cierta concentración de H^+ , añadida con posterioridad a las suspensiones, hace que la superficie del TiO_2 adquiera una carga positiva, que va aumentando a medida que el pH es más ácido.

La figura 4.5 muestra la evolución de la movilidad electroforética de las suspensiones a medida que el pH cambia desde 9 hasta 7. Como el proceso cesa en pH 7 o próximo, se hicieron medidas de movilidad en las regiones de pH no evaluadas hasta ese momento. Para ello, se elaboran muestras de suspensiones en la región ácida, entre pH 3 y muy cercano a pH 7, y en la zona básica, entre pH 11 y pH 9. Para ello, se añaden siempre las cantidades mínimas necesarias de ácido (HCl) y base (NaOH), para alcanzar el pH deseado.

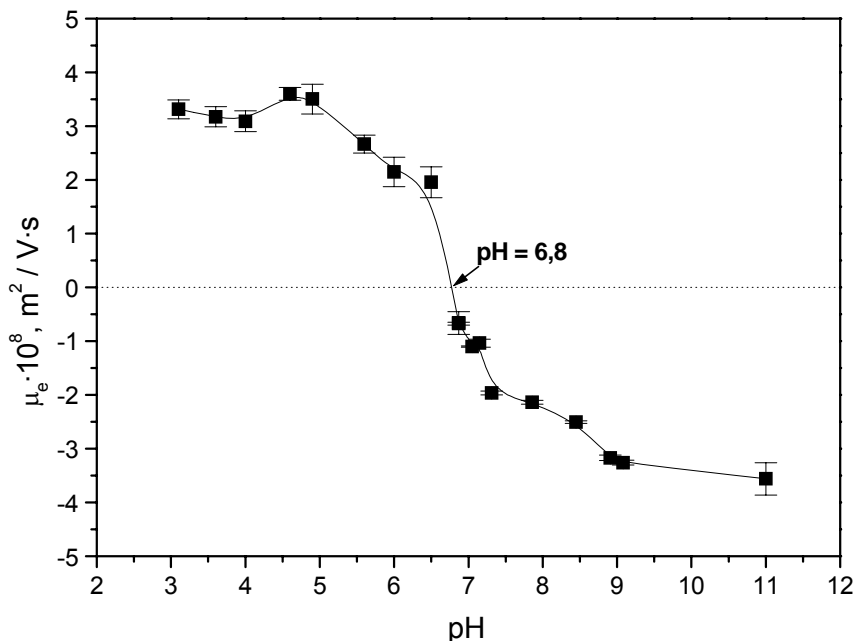


Figura 4.5. Movilidad electroforética frente al pH. $[TiO_2] = 200 \text{ mg/L}$; $[NaCl] = 0$.

Debido a que los experimentos de descenso espontáneo de pH tienen una concentración de iones prácticamente despreciable ($pH \sim 9 \Rightarrow [OH^-] \sim 10^{-5} M$), se dice que el pH para el cual nuestra suspensión, en estas condiciones, alcanza movilidad cero es el PZC de la suspensión. Por tanto, el PZC del TiO_2 Degussa P25 se encuentra en pH 6.8. Sin embargo, dada la incertidumbre en la determinación de dicho valor, y después de distintas repeticiones de las mediciones en experiencias diferentes de descenso espontáneo de pH, se puede llegar a un valor de 6.9 ± 0.2 , es decir, en torno a pH 7.

La evolución de los tamaños medios de partícula en las suspensiones fueron también evaluados. Se encuentra un comportamiento que apoya los resultados obtenidos de movilidad electroforética. Se produce una pérdida de estabilidad coloidal de la suspensión en las cercanías de su PZC. La figura 4.6 muestra que el tamaño de las partículas a pHs suficientemente alejados del PZC es muy inferior al obtenido cuando la suspensión tiene pH 6.9.

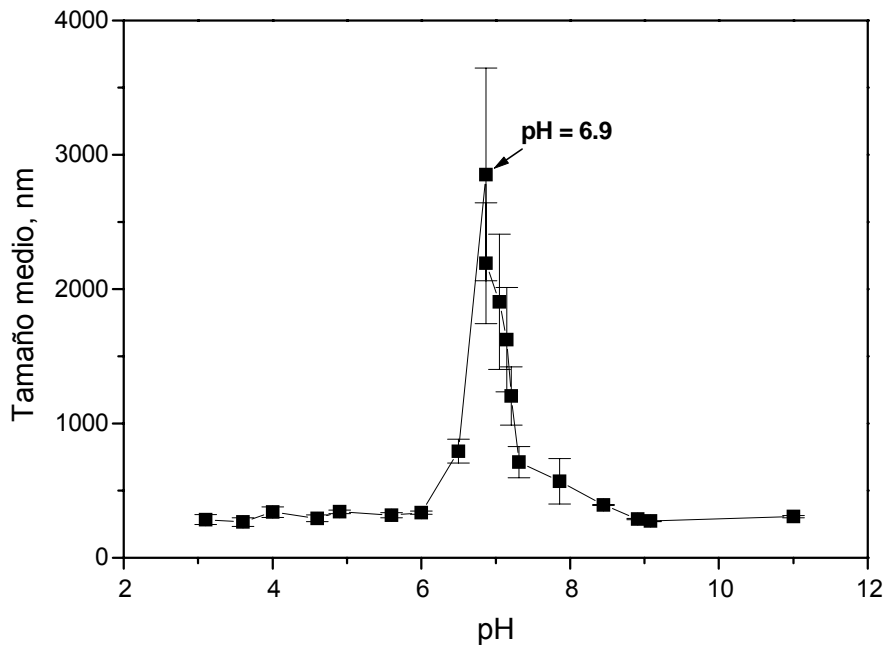


Figura 4.6. Tamaño medio de partícula frente al pH. $[TiO_2] = 200 \text{ mg/L}$; $[NaCl] = 0$.

Lógicamente, si a pH 7 las partículas tienen una carga superficial total nula, a ese pH pierden su estabilidad, tienden a formar agregados y a sedimentar transcurrido cierto tiempo. Así, se encuentra que los tamaños de partícula son muy altos en torno a pH 7. Las medidas presentan una variabilidad muy elevada debido al crecimiento de la polidispersidad en el tamaño de partícula de las muestras a medida que los procesos de agregación y de sedimentación avanzan.

Punto Isoeléctrico

Cuando existe adsorción específica de iones sobre la superficie de la partícula coloidal, se produce un cambio en su carga superficial. En presencia de esos iones el sistema alcanza carga neta nula a un pH diferente al del PZC. A ese pH se le denomina punto isoeléctrico (IEP, Isoelectric Point).

La figura 4.7 muestra el comportamiento de la carga electrocinética de la suspensión de TiO_2 , en presencia de distintas concentraciones de un electrolito de interés: NaCl.

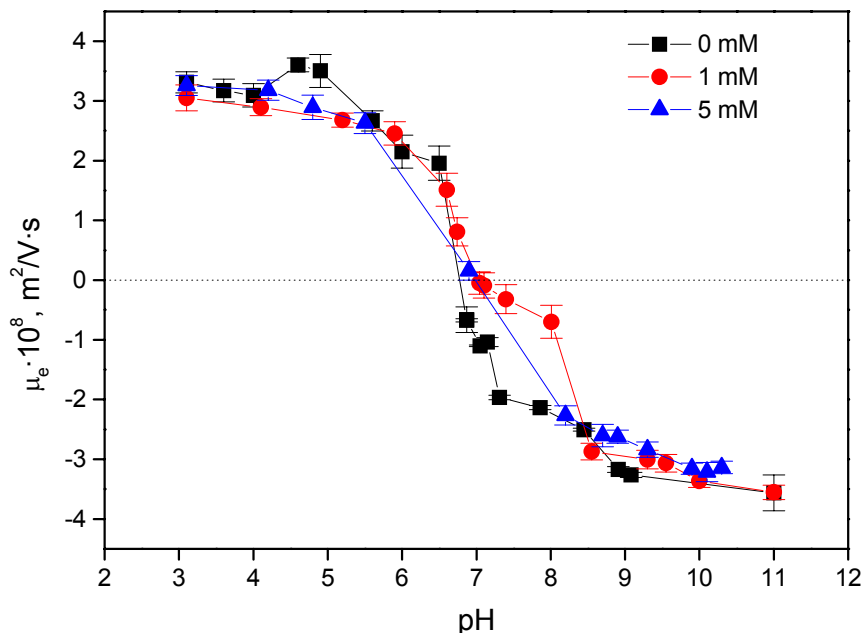


Figura 4.7. Movilidad electroforética frente al pH. $[TiO_2] = 200 \text{ mg/L}$; $[NaCl] = 0, 1 \text{ y } 5 \text{ mM}$.

Las suspensiones se prepararon con el protocolo elegido en el apartado 2.5.1 del capítulo 2. La zona de pH entre 9 y 7 se obtiene, igualmente, de las experiencias de consumo lento de iones (capítulo 3: “Interfase semiconductor coloidal - electrolito”), mientras que el resto de los pHs son preparados a cada pH con las concentraciones necesarias de NaCl, HCl y NaOH.

Se encuentra que el comportamiento electrocinético del TiO_2 coloidal no se ve afectado por la presencia de iones Na^+ y Cl^- en las concentraciones evaluadas. Nótese que se ha ensayado hasta un máximo de $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ de NaCl. Esto se debe a que para concentraciones superiores de electrolito la suspensión tiende a agregarse y las medidas de movilidad no son reproducibles ni, por tanto, fiables.

A la vista de los resultados presentados en la gráfica 4.7, encontramos que el IEP del TiO_2 en presencia de NaCl está en torno a pH 7. La coincidencia de PZC e IEP, lleva a concluir que los iones de este electrolito no se adsorben o, al menos, no afectan a la carga superficial de la partícula. Es decir, serían iones indiferentes. Sin embargo, sí que tienen un efecto sobre la estabilidad coloidal del sistema, como consecuencia de la disminución del potencial ζ debido a la compresión de la d.c.e..

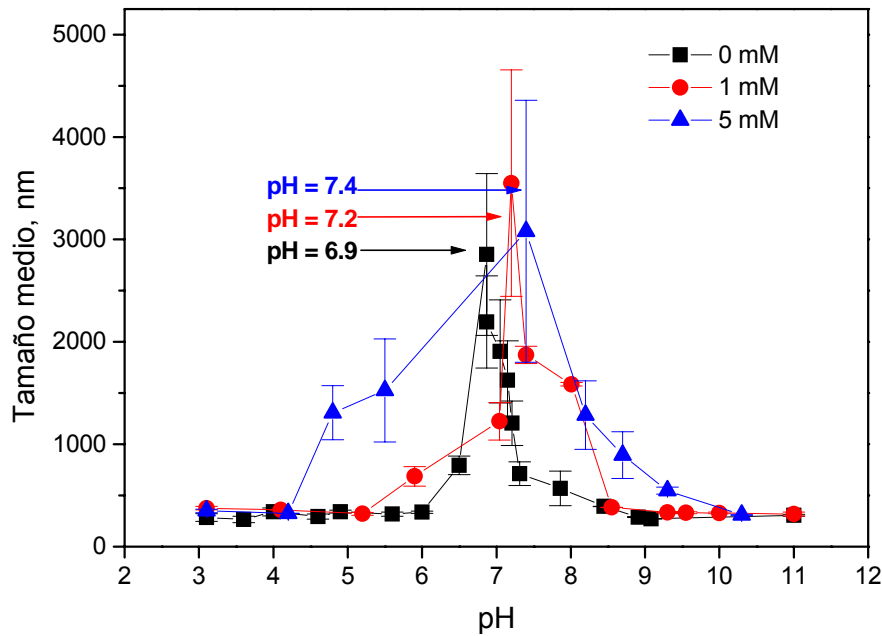


Figura 4.8. Tamaño medio de partícula frente al pH. $[TiO_2] = 200 \text{ mg/L}$; $[NaCl] = 0, 1 \text{ y } 5 \text{ mM}$.

Según la figura 4.8 las partículas alcanzan tamaños medios muy superiores alrededor de pH 7, igual que ocurría en el PZC. Pero además, encontramos que su estado de agregación avanza para pHs cercanos a 7 a medida que aumenta la concentración de NaCl, si se compara con la ausencia de electrolito. Las curvas de tamaño se abren tanto más cuanto mayor es la concentración de electrolito, mostrando una mayor desestabilización para $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ de NaCl.

Discusión de resultados

El procedimiento empleado para la determinación del PZC presenta el inconveniente de que el intervalo de pH que se puede estudiar, a través del descenso espontáneo de pH, es muy pequeño: desde 9 hasta 7. Sin embargo, este problema ha sido salvado preparando suspensiones a pHs distintos de los de la región observada por descenso de pH, y llevando a cabo las medidas correspondientes, de movilidad y tamaño medio de partícula, para completar el estudio.

Las medidas de movilidad electroforética en la zona de pH cercana a 7 son difíciles de realizar. El proceso de agregación al que se ven sometidas las suspensiones avanza muy rápidamente cerca del PZC, esto hace que los tamaños de partícula crezcan hasta valores que rozan el límite permitido por el dispositivo experimental. Precisamente, para

evitar confusiones en estas medidas, éstas se realizaron repitiendo las experiencias completas tres veces. De este modo, se aseguró la reproducibilidad de las medidas de movilidad, cuyos errores experimentales incluyen la dispersión estadística de los resultados obtenidos en los distintos experimentos. La misma evaluación se hizo con los errores de las medidas de tamaño de partícula en suspensión.

El método utilizado para estimar el PZC y el IEP de nuestra suspensión, se basa en el consumo lento de las especies OH^- . Dicho fenómeno ha permitido realizar las medidas de movilidad cerca del PZC. La justificación física de este consumo, observado además por otros autores [Fernández-Nieves *y col.*, 1997 y 1998b; Trimbo y Stein, 1980], se ha presentado en el capítulo 3.

La coincidencia de pH de movilidad cero sin NaCl (pH 6.8) y de pH que da tamaño máximo (pH 6.9) en las suspensiones, lleva a afirmar que el PZC está en pH entre 6.8 y 6.9. Resultado parecido al obtenido por Fernández-Nieves para el mismo sistema experimental [Fernández-Nieves *y de las Nieves*, 1998].

Cuando se añaden ciertas concentraciones de NaCl a la suspensión encontramos que el pH de carga nula está en pH 7, luego su punto isoeléctrico es pH 7. Del mismo modo, las curvas de tamaño frente al pH corroboran este resultado, aunque los valores de pH para los que los tamaños de partícula alcanzan un máximo varían desde 6.9 hasta 7.4. Este hecho es perfectamente lógico si pensamos que cuando la suspensión se agrega, forma aglomerados de muy distintos tamaños que tienden a sedimentar. Por tanto, las medidas de tamaño a esos pHs son meramente aproximadas, y únicamente dan una idea del estado de agregación de la suspensión. De hecho, la barra de error que se les asocia es suficientemente grande como para pensar que se trata de una estimación.

Estas consideraciones llevan a afirmar que el máximo de inestabilidad está en pH 7, con un error de pocas décimas de pH: 7.0 ± 0.2 . Del mismo modo diremos que el PZC y el IEP coinciden en pH 7.

El TiO_2 en suspensión coloidal, al igual que muchas partículas en suspensión, puede presentar cierta afinidad hacia algunas especies iónicas. Es posible que las características químicas de su composición le hagan adsorber sobre su superficie ciertos iones procedentes del medio líquido que lo rodea. Así, muchos autores cuantifican la adsorción de iones sobre su superficie mediante diferentes técnicas de medida.

Dependiendo del método de síntesis, del tratamiento y purificación empleados para las partículas de TiO_2 , se encuentran en la literatura gran variedad de resultados y conclusiones sobre adsorción de ciertos iones comunes como Na^+ [Fernández-Nieves y de las Nieves, 1998, Janusz y *col.*, 1997; Kosmulski, 1995; Kallay y Babic, 1986; Sprycha, 1984; Foissy y *col.*, 1982; Perram y *col.*, 1974; Ahmed y Marsikov, 1969b], K^+ [Kosmulski, 1995; Sprycha, 1984; Ahmed y Marsikov, 1969b; Janssen y Stein, 1986b], Al^{+3} [Wiese y Healy, 1975], Cl^- [Sprycha, 1984; Foissy y *col.*, 1982; Perram y *col.*, 1974; Ahmed y Marsikov, 1969b; Janssen y Stein 1986b], NO_3^- [Fernández-Nieves y de las Nieves, 1998; Foissy y *col.*, 1982; Perram y *col.*, 1974; Ahmed y Marsikov, 1969b; Janssen y Stein 1986b; Spanos y *col.*, 1995], etc., ampliamente estudiados en la interfase TiO_2 /agua.

En este caso no hemos observado que cambie el comportamiento de la suspensión desde el punto de vista electrocinético. Tampoco podríamos afirmar que no existe adsorción de iones Cl^- ó Na^+ , ya que no se han realizado medidas para cuantificar tal fenómeno y las concentraciones de electrolito empleadas son muy restringidas. Pero, es suficiente saber que IEP y PZC coinciden para afirmar que el NaCl se comporta como electrolito indiferente para la suspensión de TiO_2 .

Sin embargo, sí que afecta al tamaño de partícula la presencia de NaCl. La estabilidad de la suspensión se va perdiendo a medida que aumenta la concentración de iones en el medio. Los iones Na^+ apantallan la carga superficial de las partículas a pHs por encima del PZC, y los Cl^- hace lo mismo con la carga positiva a $\text{pH} < \text{PZC}$. En las cercanías del PZC se suman los efectos de pérdida de carga superficial (debido al pH) y de apantallamiento (por la presencia de NaCl) de manera que las curvas de tamaño centradas en $\text{pH} \sim 7$ son más abiertas a concentraciones de NaCl más elevadas.

El PZC y el IEP han sido estudiados para una gran variedad de partículas de óxidos, y en particular para el dióxido de titanio [Kosmulski, 2001; Brown y *col.*, 1999; Fernández-Nieves y de las Nieves, 1998; McCafferty y Wightman, 1997; Janusz y *col.*, 1997; Sunkel, 1996; Spanos y *col.*, 1995; Dumont, 1990; Joong y Schwarz, 1989; Noh y Schwarz, 1989; Janssen y Stein, 1986; Brown, 1985; Sprycha, 1984; Schindler y Gamsjäger, 1972; Ahmed, 1969 y 1969b; Berubè y de Bruyn, 1968]. Sin embargo, existe una gran discrepancia entre los resultados hallados en la literatura. De este modo, a la vez que se han producido grandes avances en los estudios de adsorción específica gracias a los nuevos métodos espectroscópicos, no se han conseguido progresos tan esperanzadores en las investigaciones sobre carga superficial de los óxidos [Kosmulski, 2002].

Dependiendo del tipo de sistema, la bibliografía aporta valores del PZC desde 2 hasta 8.9, pero más del 70% de los mismos están entre pH 5 y 7 [Kosmulski, 2002b]. Según Kosmulski, la amplitud de valores observado se debe, en gran medida, a las diferencias cristalográficas del TiO_2 entre rutilo y anatasa, a los estados combinados de las dos formas de cristalización anteriores. En general se observa que el PZC de la anatasa es algo mayor que el del rutilo, según las determinaciones experimentales que aparecen en la bibliografía.

Los valores obtenidos de PZC y de IEP también dependen del método empleado para su determinación [Kosmulski, 2002b]. La mayoría de publicaciones acerca del PZC del TiO_2 utilizan los métodos electrocinéticos (electroforesis o electro-ósmosis). Algunos trabajos aportan valores obtenidos por curvas de valoración de las dispersiones de dióxido de titanio a distintas concentraciones iónicas. Sin embargo, éstas se consideran menos válidas ya que se pueden obtener valores confusos cuando existe adsorción específica de iones, por lo que en presencia de iones indiferentes, los resultados de PZC coinciden con los de determinación del IEP [Lyklema, 1995].

4.4.2. ESTABILIDAD COLOIDAL

La técnica empleada para caracterizar nuestro sistema desde el punto de vista de su estabilidad coloidal es la espectroscopía de fotocorrelación (capítulo 2, epígrafe 2.3.3). Mediante esta técnica se puede determinar el tamaño hidrodinámico medio de la partícula, en lo sucesivo denominado tamaño medio.

En el caso de la suspensión de TiO_2 Degussa P25 hay que puntualizar que se trata de un TiO_2 que la empresa Degussa sintetiza con fines comerciales. Su proceso de síntesis no ha sido pensado para optimizar la producción de partículas especialmente pequeñas, ni esféricas, ni todas iguales, de modo que su comportamiento dista mucho de ser el de un coloide modelo. Por ello, tanto la forma y tamaño de las partículas, como la polidispersidad de las mismas hace que las condiciones para realizar mediciones de tamaño por espectroscopía de fotocorrelación no sean especialmente buenas.

De hecho, tal y como se muestra en el capítulo 2 (“Materiales y métodos experimentales”), el tamaño nominal de las partículas en seco es muy diferente al que se obtiene cuando el TiO_2 se encuentra en suspensión coloidal en el seno de un líquido.

Está claro que este es un sistema que, desde el punto de vista coloidal, presenta muchos problemas experimentales y de interpretación de resultados. Si el resultado de medir el tamaño medio de partícula es de 300 nm en unas condiciones experimentales determinadas, tendrá que tenerse en cuenta que esa es la medida del tamaño medio de los agregados formados por las partículas básicas de TiO_2 , mucho más pequeñas (20-40 nm). Por todo ello, conseguir que los experimentos produzcan resultados reproducibles supone llevar a cabo el trabajo siguiendo el protocolo testado y propuesto en el capítulo 2.

Cuando una suspensión, tras ser preparada según el protocolo establecido (epígrafe 2.5.1, capítulo 2), permanece estable justo después de su preparación y a medida que pasa el tiempo no se produce una agregación de las partículas que lo componen, entonces el tamaño medio de partícula ha de permanecer constante durante el periodo evaluado. Si, por el contrario, la suspensión es inestable y en ella tiende a producirse agregación, los tamaños medios de partícula aumentan respecto a los de un sistema estable, ya que en ese caso la suspensión estará formada por agregados de mayor tamaño.

Resultados de tamaño medio de partícula

La reproducibilidad de los resultados quedó asegurada mediante la duplicación, como mínimo, de las experiencias y la triplicación de los experimentos críticos; que son aquellos que implican medidas en las cercanías del punto de carga nula o del punto isoeléctrico del sistema.

Las medidas de tamaño medio de partícula en suspensión se han llevado a cabo para distintas condiciones experimentales. A continuación se presentan los datos sobre la evaluación del efecto de tres electrolitos, NaCl , KBr y Na_2SO_4 , a diferentes concentraciones (desde 10^{-6} M a 10^{-1} M), igual que se estudia el efecto de varios pHs representativos (2, 4, 5.5 y 10).

Adicionalmente, existe un gran interés por evaluar la variable tiempo en los experimentos debido a razones puramente prácticas. El TiO_2 es un material de una gran densidad de masa por lo que, a pesar de la estabilidad coloidal que pueda presentar, tiene la tendencia a sedimentar aunque sea a tiempos muy largos y en condiciones de gran estabilidad. Por tanto, es conveniente conocer el comportamiento del sistema en función del tiempo.

Por otro lado, es importante tener en cuenta que la aplicación práctica de los resultados de este trabajo, es la de lograr la retirada del sólido (TiO_2) por sedimentación en las suspensiones empleadas para la purificación de aguas residuales mediante fotocátalisis solar. Por ello, es muy importante saber cuánto tiempo debe transcurrir para que todo el sólido de la suspensión ocupe el fondo del recipiente que lo contiene.

El proceso dinámico de sedimentación es analizado teórica y experimentalmente en el capítulo 5 sobre Sedimentación (epígrafes 5.2.4 y 5.3.2). En este momento, se tiene en cuenta la evaluación de los tamaños de partícula en relación con el tiempo transcurrido para el análisis de la estabilidad del sistema.

Tal y como aparece en la figura 4.9, los tamaños medios de partícula son del orden de 300 nm a pH 5.5, cuando la concentración de electrolito es igual o inferior a 10^{-3} M de NaCl y crecen hasta 1.3-1.4 μm a mayores concentraciones de electrolito. Estos valores concuerdan con los encontrados por otros autores con sistemas coloidales de TiO_2 (puro y esférico) electrostáticamente estables, pero determinados por el método de análisis de diámetros por sedimentación [Hiemenz, 1977]. En particular, para la anatasa pura determinaron diámetros de partícula de 0.3 μm [Gustafsson y col., 2000 y 2003] y para el rutilo de 1.3 μm [Kosmulski y col., 1999].

Se observa que dichos tamaños permanecen prácticamente constantes transcurridas 31 horas de reposo en las muestras. Sin embargo, a concentraciones de NaCl superiores a 10^{-3} M, la inestabilidad del sistema es muy clara. En esas condiciones, los tamaños crecen, formándose agregados superiores muy polidispersos. Esto se infiere del gran error existente en las medidas realizadas a las concentraciones de electrolito más elevadas, aunque dichos errores no han sido reflejados en la gráfica para mostrar con claridad los puntos. El efecto de la sedimentación es apreciable cuando $[\text{NaCl}] = 10^{-2}$ M, encontrándose, en esta zona, que los tamaños disminuyen ligeramente. Esto no ocurre porque la agregación deje de producirse, sino porque las partículas más grandes desaparecen del medio por sedimentación.

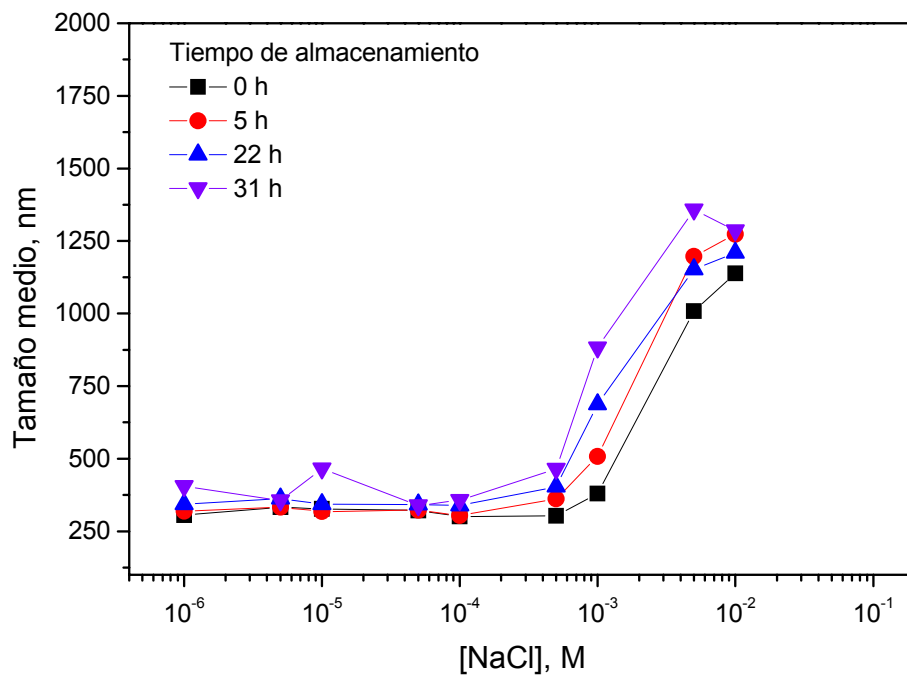


Figura 4.9. Tamaño medio de partícula frente a la concentración de NaCl [TiO_2] = 200 mg/L; pH = 5.5.

Un comportamiento muy similar se observa en las figuras 4.10 y 4.11. Ambas gráficas presentan los resultados de evaluar el efecto del tiempo y la concentración de NaCl a dos valores de pH diferentes: 4 y 10. Nótese que ambos pHs son equidistantes, en unidades de pH, del PZC. Y de hecho, el sistema se comporta prácticamente igual en ambos casos. Las suspensiones tienen más estabilidad a pHs 4 y 10 que a pH 5.5. Esto se debe a que en los dos primeros casos, las partículas tienen más carga superficial y por tanto mayor estabilidad. Por eso, los estados más avanzados de agregación los presentan estos sistemas a concentraciones en torno a 10^{-2} M de NaCl.

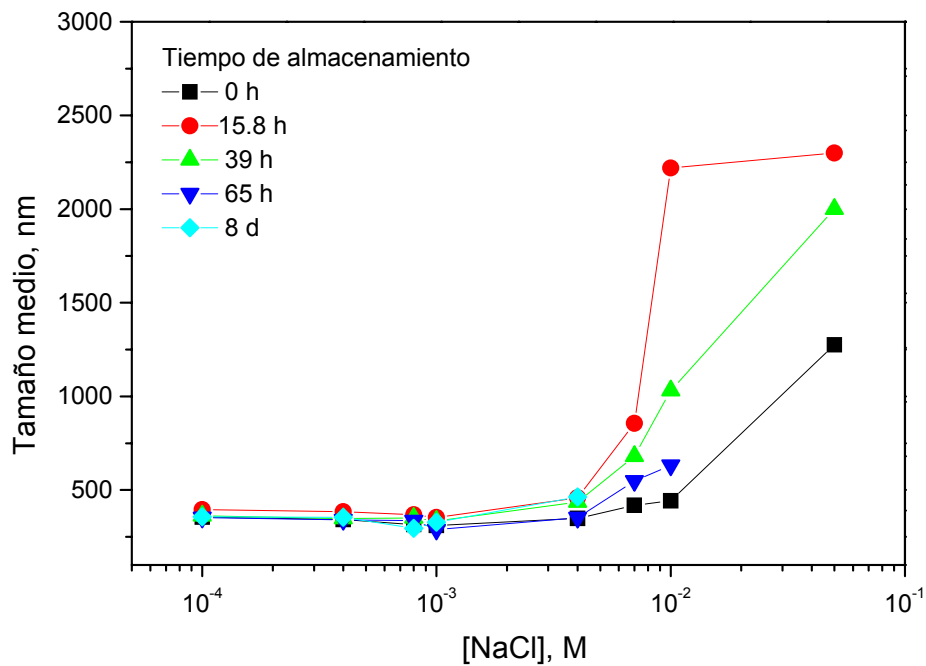


Figura 4.10. Tamaño medio de partícula frente a la concentración de NaCl $[\text{TiO}_2] = 200 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 4$.

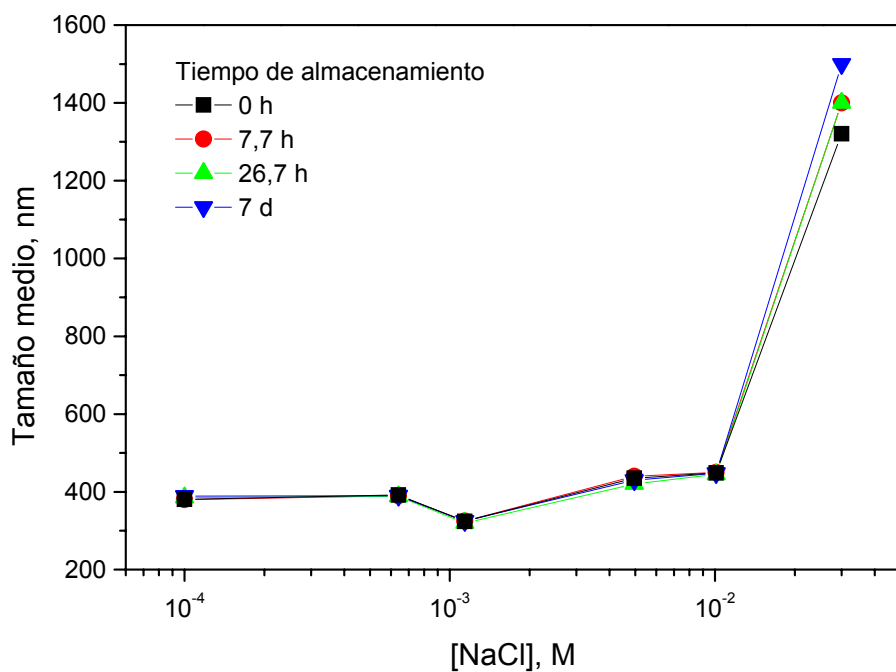


Figura 4.11. Tamaño medio de partícula frente a la concentración de NaCl $[\text{TiO}_2] = 200 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 10$.

A pH 4 el TiO_2 tiene carga positiva, pero algo menor que a pH 10, por lo que la desestabilización comienza antes, aproximadamente a $7 \cdot 10^{-3}$ M. Estas ligeras diferencias en el comportamiento a pH 4 y 10 ya fueron encontradas en las medidas de movilidad, pues las curvas no eran completamente simétricas respecto a pH 7, siendo la movilidad mayor (en valor absoluto) a pHs básicos.

Por otro lado, el comportamiento casi similar a ambos pHs (4 y 10) hace pensar que la naturaleza química de los iones no parece afectar de forma tan importante a la estabilidad de las suspensiones. Como a ambos pHs, las partículas tienen carga de igual magnitud y signo opuesto, la presencia de iguales concentraciones de iones (Na^+ para las partículas negativas, y Cl^- para las positivas) afecta del mismo modo. Lo cual quiere decir que ambos comportamientos sólo dependen de la carga del ion correspondiente.

El pH 2 es un caso de estudio interesante. Esto se debe a que éste es el pH del agua al finalizar muchas de las experiencias de degradación (mediante fotocátalisis solar) de contaminantes en agua desarrolladas en la Plataforma Solar de Almería. De este modo, el pH de partida de algunos experimentos de sedimentación que se desarrollen será cercano a 2 (Fig. 4.12).

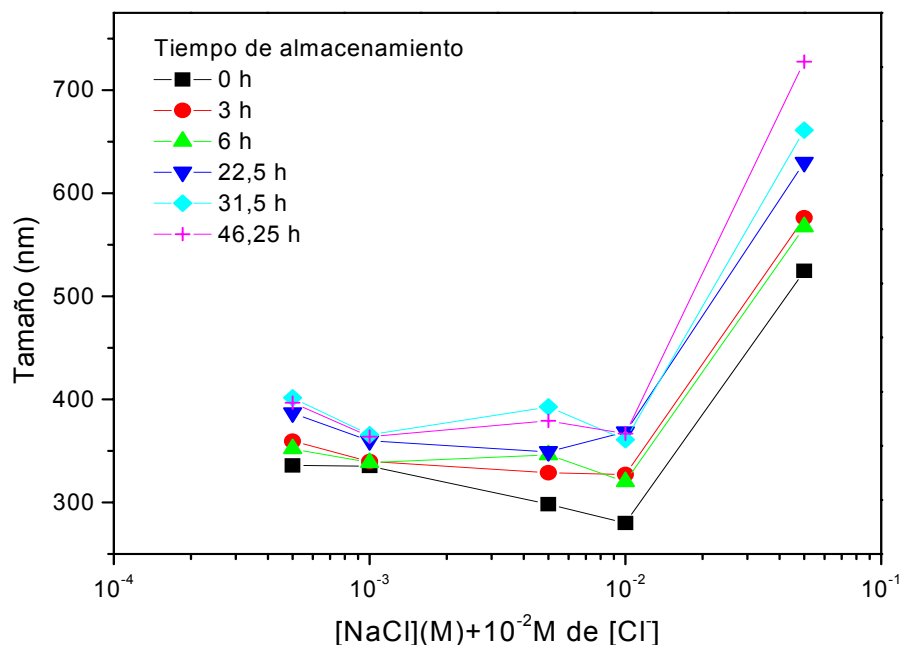


Figura 4.12. Tamaño medio de partícula frente a la concentración de NaCl. $[\text{TiO}_2] = 200 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 2 \rightarrow [\text{Cl}^-] = 10^{-2} \text{ M}$.

La figura 4.12 indica que el comportamiento de los tamaños de partículas es muy parecido al encontrado para pHs 4 y 10. La diferencia radica en que la evolución temporal es diferente, posiblemente porque existe una concentración iónica de partida más elevada (procedente del HCl añadido para alcanzar ese valor de pH), aunque la concentración de NaCl sea menor.

Se pensó que podría ser interesante estudiar el efecto de otro tipo de iones monovalentes en la estabilidad de nuestro sistema. Se eligió para ello otro electrolito 1:1, el bromuro potásico (KBr). Sin embargo su presencia dio un comportamiento tan parecido al del cloruro de sodio a pH 5.5 que no merece la pena exponer aquí los resultados obtenidos a diferentes pHs. En la figura 4.13 se muestra la evolución temporal del tamaño medio de partícula para diferentes concentraciones de KBr.

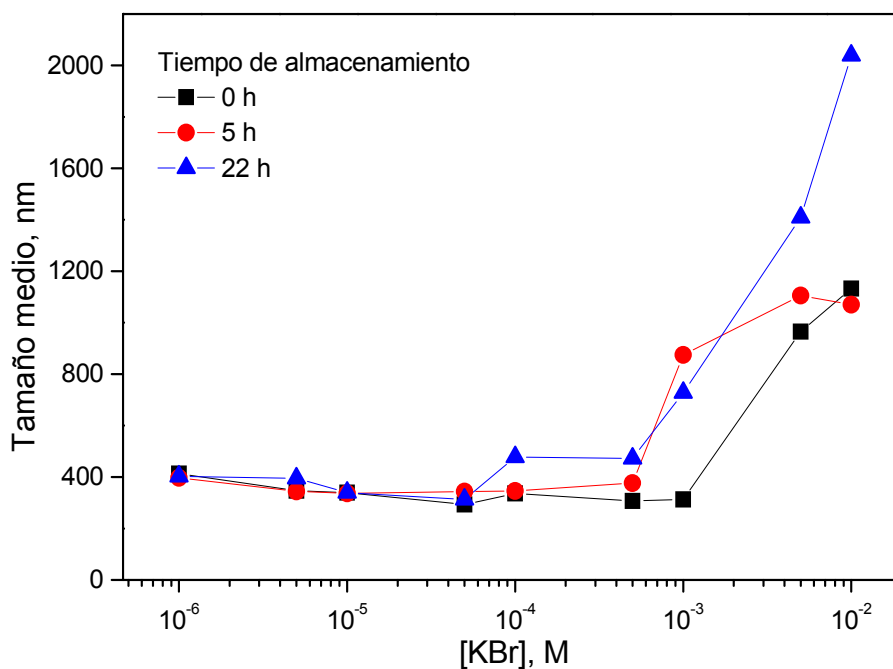


Figura 4.13. Tamaño medio de partícula frente a la concentración de KBr. $[TiO_2] = 200 \text{ mg/L}$; $pH = 5.5$.

En los experimentos de fotocatalisis solar, desarrollados en la PSA, se han ensayado diversas maneras de disminuir la probabilidad de recombinación de los pares electrón/hueco, esto se explica en detalle en el capítulo 6 (“Aplicación a procesos de fotocatalisis”). Se trata de añadir a las suspensiones aditivos químicos, capaces de captar los electrones creados en la superficie de las partículas de TiO_2 (con ayuda de la

radiación solar ultravioleta), para evitar su posterior recombinación con los huecos. Esta recombinación provocaría la pérdida de efectividad del TiO_2 como catalizador. De este modo, se mejora el rendimiento añadiendo un captador de electrones como el persulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Los iones persulfato captan electrones y se convierten en iones sulfato (SO_4^{2-}) según la siguiente ecuación.



Por lo tanto, la presencia de grandes cantidades de iones sulfato (además de los iones sodio, ya evaluada) es habitual en las aguas de los experimentos de fotocatalisis. Ese es el motivo de que en este trabajo se estudie el comportamiento de la suspensión en presencia de dichos iones.

La figura 4.14 muestra los tamaños de partícula a pH 5.5 y distintas concentraciones de sulfato sódico. Como cabía esperar, la valencia -2 de los iones sulfato afecta a la suspensión, y el sistema empieza a agregar a 10^{-4} M de Na_2SO_4 , un orden de magnitud inferior que el encontrado cuando se tenía NaCl . Incluso a pH 4, la carga superficial que poseen las partículas no puede estabilizar las suspensiones, las cuales empiezan a agregarse a partir de $5 \cdot 10^{-4}$ M de sulfato sódico, dando tamaños elevados y amplias barras de error, como se observa en la figura 4.15.

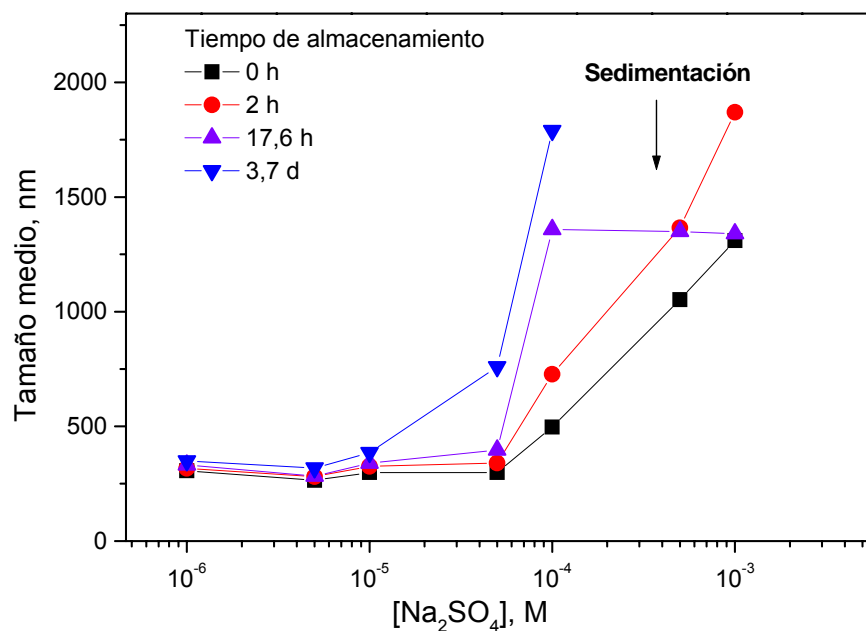


Figura 4.14. Tamaño medio de partícula frente a la concentración de Na_2SO_4 .

$[TiO_2] = 200 \text{ mg/L}; pH = 5.5.$

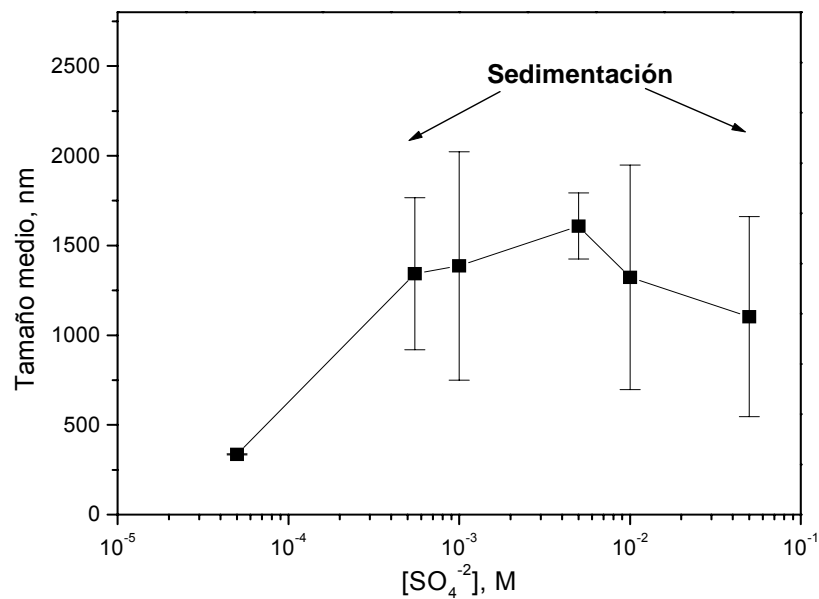


Figura 4.15. *Tamaño medio de partícula frente a la concentración de Na_2SO_4 . $[TiO_2] = 200 \text{ mg/L}; pH = 4.$*

Debido a la falta de estabilidad no se analizó el comportamiento frente al tiempo en todas las muestras, excepto a una concentración de $5 \cdot 10^{-5} M$ de iones sulfato y a pH 4. En esas condiciones el sistema permanece estable y lo sigue siendo a medida que transcurre el tiempo. Así queda reflejado en la figura 4.16.

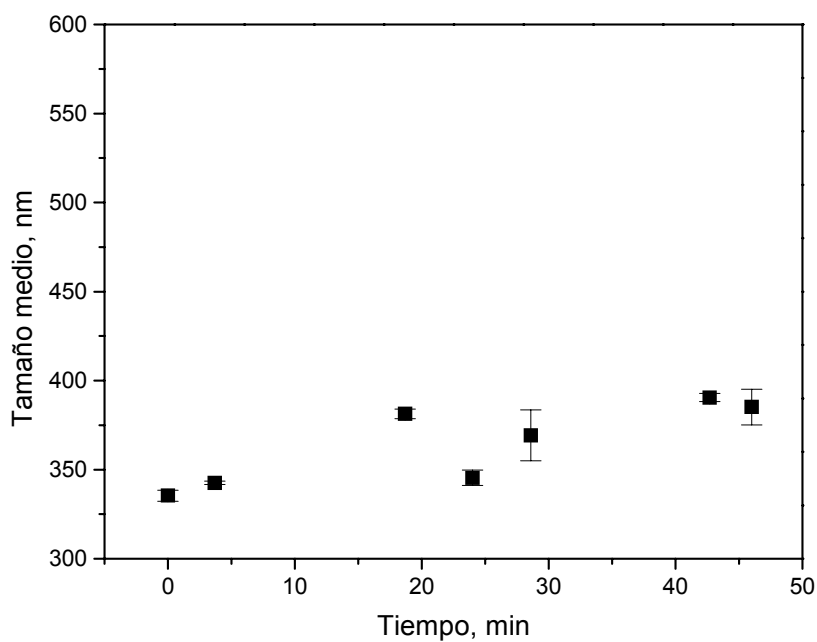


Figura 4.16. *Tamaño medio de partícula frente al tiempo. $[TiO_2] = 200 \text{ mg/L}; [Na_2SO_4] = 5 \cdot 10^{-5} M; pH = 4.$*

Tal y como indican los resultados, la carga superficial conferida a la superficie de TiO₂ por protonación a pH 4 hace que el sistema quede estabilizado electrostáticamente aunque en esas condiciones de pH se produce mayor adsorción específica de iones sulfato frente a otros pH más altos [Horányi, 2003]. Por ello, la falta de estabilidad producida a pH 5.5 será debida a la falta de carga eléctrica superficial de las partículas a dicho pH que incluso puede verse apantallada por los iones sulfato hasta presentar una carga efectiva aún menor.

Cálculos de potencial total de interacción

Como la barrera repulsiva del potencial total de interacción es un indicador de la distancia máxima a la que pueden acercarse dos partículas, ésta también puede considerarse como una medida de la estabilidad de la suspensión [Israelachvili, 1992]. Con este propósito, se han calculado aquí los potenciales de interacción de nuestro sistema de acuerdo con la tendencia de otros trabajos [Gustafsson y col, 2003b; French, 2000; Webb y col., 1974].

Los resultados que se presentan se corresponden con el potencial total de interacción entre dos partículas, en la aproximación H.H.F. (apartado 4.3 de este capítulo). Para su consideración, hemos de tener en cuenta que la validez de aplicación de sus resultados se da en las siguientes circunstancias:

- Partículas esféricas.
- Potencial superficial pequeño: $\psi_0 \leq 50-60$ mV
- Concentración iónica elevada: $\kappa \cdot a > 10$.

Sin embargo, el sistema empleado en este trabajo dista bastante de cumplir la condición más importante y, aunque las partículas no son esféricas, utilizamos esta suposición como aproximación. Además, las suspensiones empleadas presentan un grado de polidispersidad bastante elevado. Por ello, los cálculos de potencial entre dos tipos de partícula distintos se realizan teniendo en cuenta la función de distribución de tamaños real que se obtiene durante las medidas de tamaño de partícula en condiciones de estabilidad coloidal, que es cuando las medidas adquieren mayor fiabilidad [Fernández-Ibáñez y col., 2000 y 2003].

En cualquier caso, las condiciones de potencial y de concentración de electrolito se asemejarán lo máximo posible a lo exigido. De hecho, se realizan los cálculos para valores de $\kappa \cdot a$ desde 20 hasta 170, valores que se corresponden con concentraciones de electrolito entre 10^{-5} a 10^{-2} M, que son las que interesan desde el punto de vista experimental porque las mediciones se han llevado a cabo dentro de ese mismo rango.

Respecto al valor de potencial superficial empleado, existe una gran discusión en la literatura sobre el modelo de doble capa a utilizar [Yates y col., 1980; Janssen y Stein, 1986b; Kosmulski, 1992; Kosmulski y Matijevic, 1992b; Fernández-Nieves y de las Nieves, 1999]. Controversia que se potencia aún más si se considera que este TiO_2 es un producto comercial (no es esférico y su superficie no es pura).

Lo más simple sería utilizar la ecuación de Smoluchowski para obtener un valor de potencial zeta que dará lugar a valores de potencial más bajos si se comparan con los del potencial difuso o de Stern [Fernández-Nieves, 1997; Fernández-Nieves y de las Nieves, 1999], si bien otros autores utilizan el potencial de Stern para suspensiones muy concentradas de anatasa y rutilo [Gustafsson y col., 2003b]. En este caso, utilizamos la ecuación de Smoluchowski, de modo que los cálculos de potencial de interacción arrojarán predicciones de menor estabilidad que la calculada con otros potenciales. Sin embargo, dada la complejidad del sistema experimental, existen parámetros que pueden afectar a la estabilidad y no se han podido tener en cuenta.

Basándonos en los resultados de las medidas de movilidad electroforética a pH 4 (condiciones de estabilidad coloidal) y en presencia de un electrolito simétrico 1:1 (NaCl) podemos asumir que el potencial superficial para los cálculos de potenciales atractivo y repulsivo es de 50 a 60 mV, en concordancia con los resultados de Fernández-Nieves para el mismo sistema.

El valor de la constante de Hamaker (A) puede variar según la referencia bibliográfica que se utilice (tabla 4.1). En nuestro sistema, y para los cálculos de potencial atractivo hemos asumido como válido el valor de A igual a $5 \cdot 10^{-20}$ J, a la vista de los valores de A encontrados en la bibliografía.

Para realizar los cálculos de potencial total de interacción se supone que se trata de un sistema de partículas de distintos tamaños cuya distribución obedece a una gaussiana. Para ello se utiliza la campana de probabilidades obtenida durante las medidas de

tamaño medio de partícula en condiciones de estabilidad.

| A (J) | Material | Referencia bibliográfica |
|------------------------|---|--------------------------------|
| $5.6 \cdot 10^{-20}$ | Anatasa | French, 2000 |
| $6 \cdot 10^{-20}$ | Rutilo | Ackler y col., 1996 |
| $2.2 \cdot 10^{-20}$ | Mica | Kihira y Matijevic, 1992 |
| $3.5-8 \cdot 10^{-20}$ | TiO ₂ y óxidos en general | Hogg, Healy y Fuerstenau, 1966 |
| $3.5 \cdot 10^{-20}$ | Anatasa | Fowkes, 1964 |
| $6.2 \cdot 10^{-20}$ | Rutilo | Kallay y col. 1994 |
| $6.2 \cdot 10^{-20}$ | Rutilo | Visser, 1972 |
| $5 \cdot 10^{-20}$ | Anatasa | Webb y Bhatnagar, 1974 |
| $3 \cdot 10^{-20}$ | Anatasa/rutilo | Janssen, 1984 |
| $4 \cdot 10^{-20}$ | TiO ₂ -H ₂ O-TiO ₂ | Wiese y Healy, 1975 |
| $10^{-19}-10^{-20}$ | Teórico | Hiemenz, 1977; Webb, 1974 |

Tabla 4.1. Valores de la constante de Hamaker.

De este modo, se estudia el comportamiento del potencial de interacción en los dos casos: por un lado el de un sistema completamente monodisperso y por otro el de la distribución de tamaños polidispersa. Para ello se hace uso de las ecuaciones (4.45), (4.46), (4.47) y (4.48).

Inicialmente se considera que la suspensión coloidal está formada por partículas del mismo tamaño (Tamaño medio = 320 nm, radio (a) = 160 nm) que se encuentra en presencia de una concentración de iones suficiente como para que no haya agregación de partículas, $c=3.6 \cdot 10^{-4}$ M. El potencial superficial evaluado comprende los valores que experimentalmente se encuentran para los distintos valores de pH con que se trabaja (pH=3 → 11). Obviamente, los resultados de potencial de interacción (Ecs. 4.47 y 4.48) predicen inestabilidad en el sistema cuando éste se encuentra próximo al PZC (Fig 4.17).

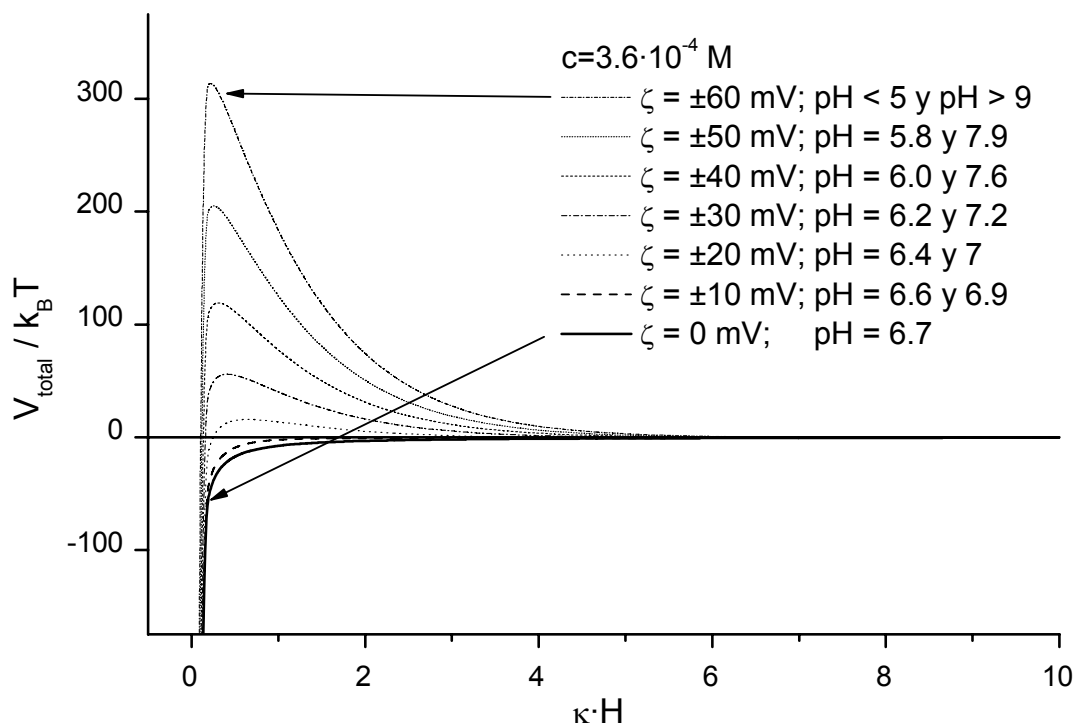


Figura 4.17. Potencial total de interacción a distintos valores de potencial superficial (hipótesis de partículas iguales).

Los valores obtenidos de potencial total y de barrera de potencial repulsivo son muy elevados si se comparan con los valores que resultan en otros sistemas. Sin embargo, son similares o incluso inferiores a los resultados aportados para el TiO_2 por otros autores [Kosmulki y col., 1999b; Gustafsson y col., 2003b]. No obstante, como se verá, el efecto de la polidispersidad hace que dichos valores disminuyan.

La evaluación del efecto de la concentración de iones se ha llevado a cabo calculando el potencial para partículas iguales y de potencial superficial igual a 50 mV. Se obtiene una previsión de inestabilidad coloidal para una concentración iónica de alrededor de 0.1M (Fig. 4.18). Tal valor sobreestima la estabilidad de nuestro sistema, ya que en él se halla agregación para concentraciones entre 10^{-2} y $5 \cdot 10^{-3}$ M.

La consideración de partículas de diferentes tamaños se hace mediante la introducción de la función de distribución de tamaños centrada en el valor del radio de partícula ($a=160$ nm) y evaluando de forma discreta el potencial total de interacción que actúa entre cada dos partículas de distinto tamaño ($a_i \neq a_j$) y mismo potencial superficial (Ecs. 4.45 y 4.46). Finalmente, el resultado será el promedio de todos los potenciales totales

(atractivo + repulsivo) de interacción entre todos los pares de partículas promediado sobre la distribución de tamaños. La figura 4.19 muestra la comparación entre considerar una población monodispersa y otra que no lo es. Nótese que la barrera de potencial estabilizadora baja considerablemente con la corrección introducida.

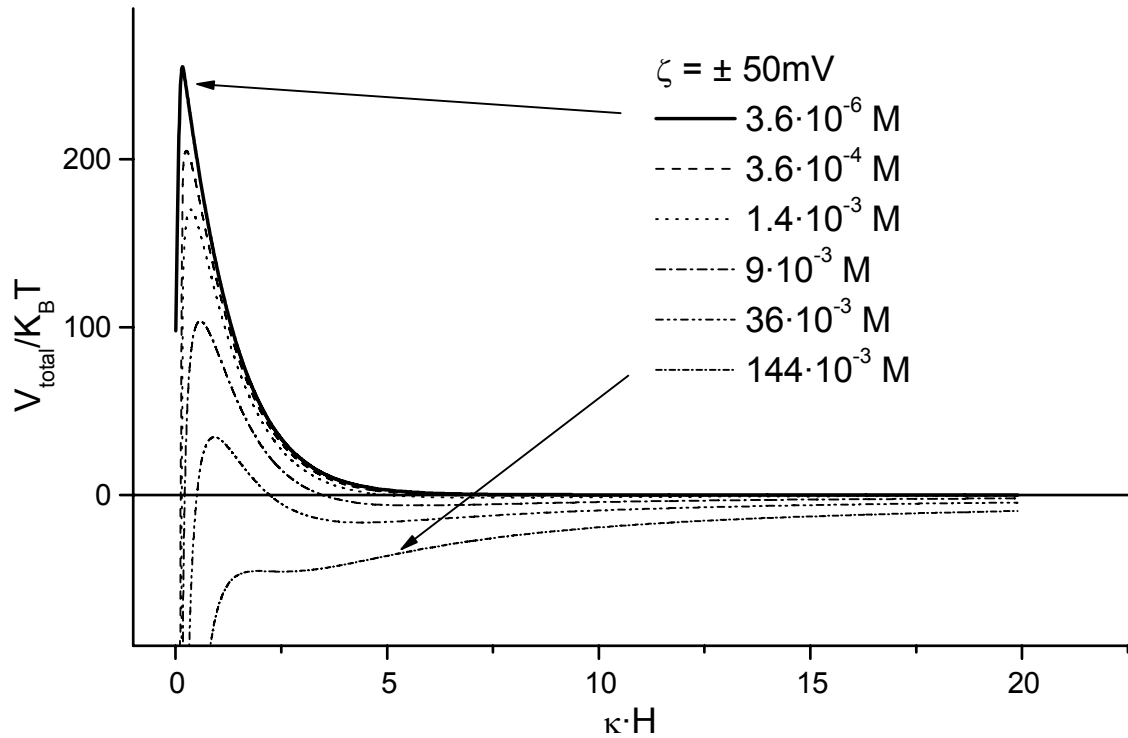


Figura 4.18. Potencial total de interacción a distintos valores de concentración iónica (hipótesis de partículas iguales)

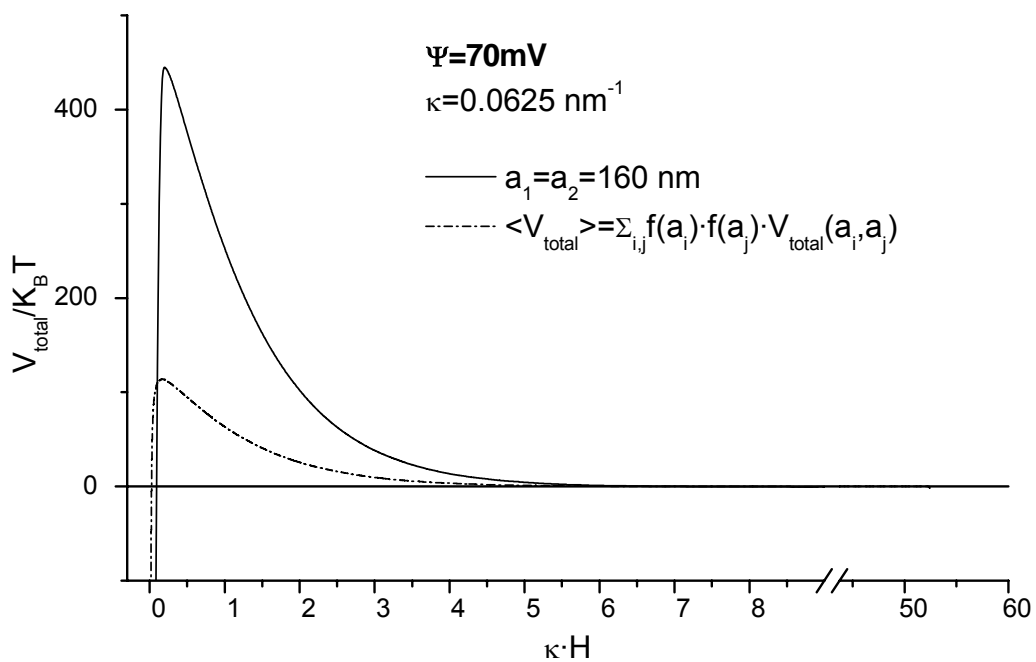


Figura 4.19. Potencial total de interacción con la hipótesis de partículas iguales y de partículas diferentes.

El hecho de que las barreras de potencial disminuyan por la consideración de sistema no monodisperso permitirá encontrar valores de concentración iónica más pequeños de umbral de estabilidad, de acuerdo con lo obtenido experimentalmente.

Teniendo en cuenta todo esto, consideremos el caso de pH 5.5 (el valor zeta es de 50 mV) del que se deduce que el sistema pierde su estabilidad a una concentración de $7 \cdot 10^{-2} \text{M}$ (Fig. 4.20); mientras que a pH 4 (su potencial zeta es igual a 60 mV) permanece estable en presencia de hasta una concentración de electrolito aproximada de $5 \cdot 10^{-1} \text{M}$ (Fig. 4.21).

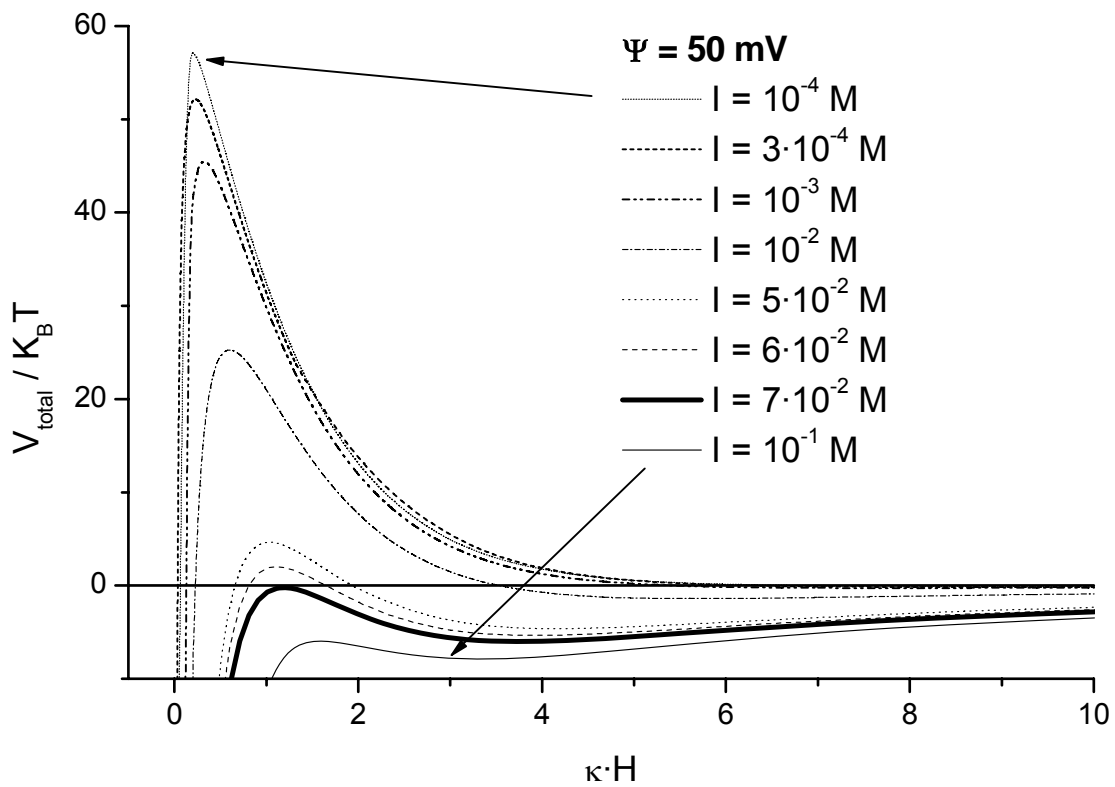


Figura 4.20. Potencial total de interacción a distintas concentraciones iónicas y $\psi=50 \text{ m}$.

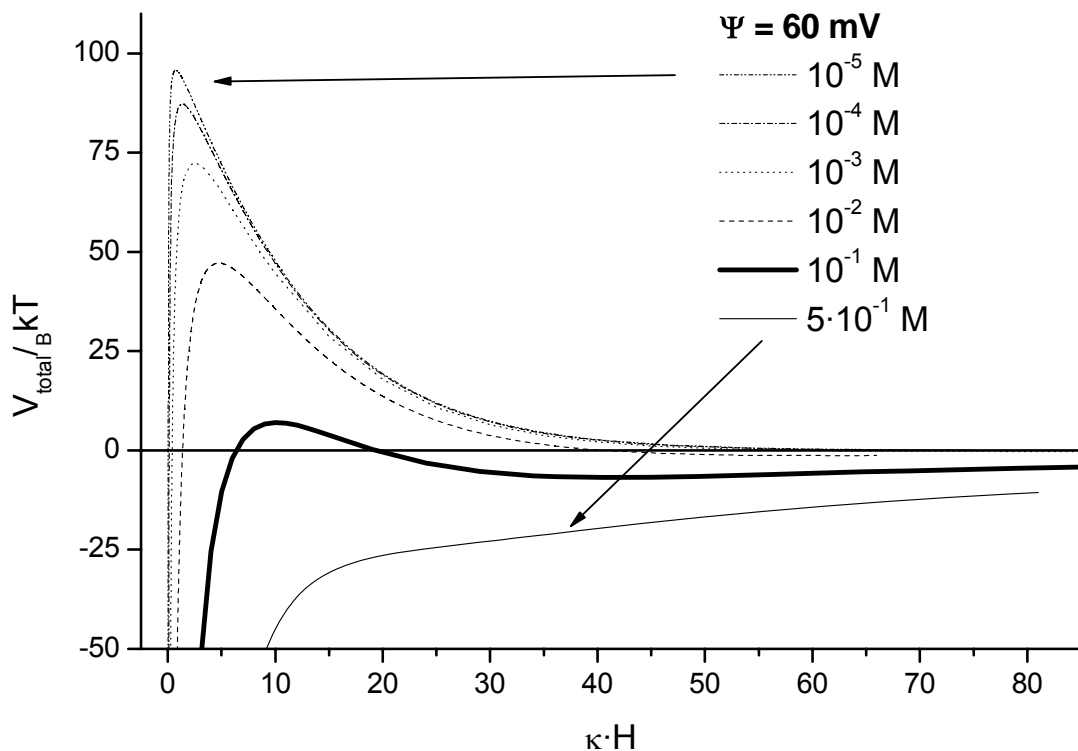


Figura 4.21. Potencial total de interacción a distintas concentraciones iónicas y $\psi=60$ m.

Consideremos que el parámetro experimental indicador de estabilidad es la medida del tamaño medio de partícula, ya que se trata de una dispersión coloidal de partículas comerciales a las que no se puede aplicar los tratamientos y evaluaciones convencionales de las dispersiones modelo, como sería por ejemplo el estudio de su concentración crítica de coagulación.

Representando el tamaño medio de partícula junto con la barrera de potencial total calculada, frente a la concentración de electrolito, se observa que los cálculos a 50 mV (pH 4) predicen estabilidad para concentraciones inferiores a 0.05 M y los resultados de tamaño de partícula muestran agregación a una concentración de 0.005 M (Fig. 4.22). Por tanto, hay una diferencia de un orden de magnitud, la misma observada para el caso de 60 mV (pH 5.5). Ésta sería teóricamente estable por debajo de 0.1 M mientras que experimentalmente se encuentra estable por debajo de 0.01M (Fig. 4.23).

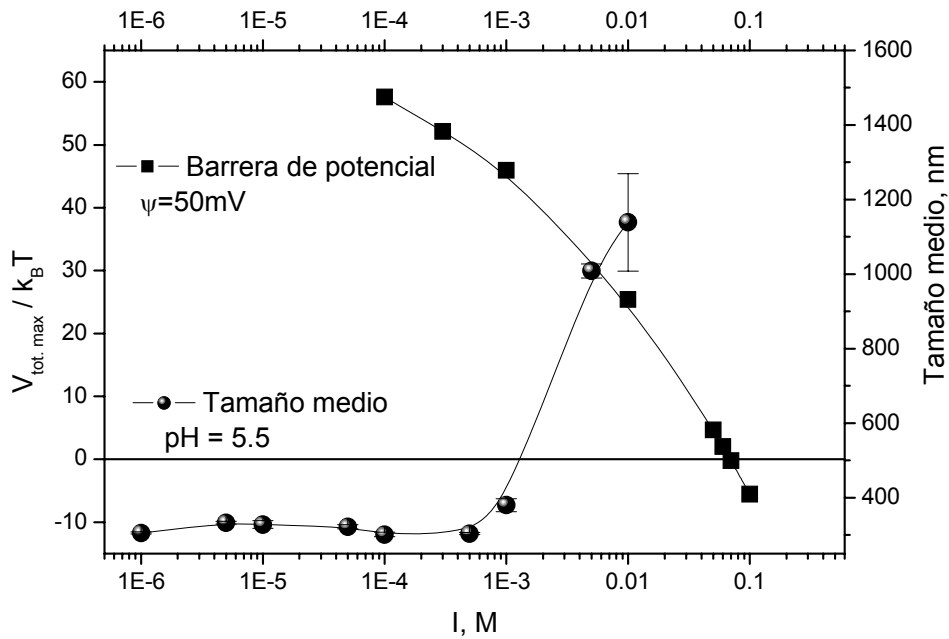


Figura 4.22. Barrera del potencial total de interacción ($\psi=50$ mV) y tamaño medio de partícula (pH=5.5) a distintas concentraciones iónicas.

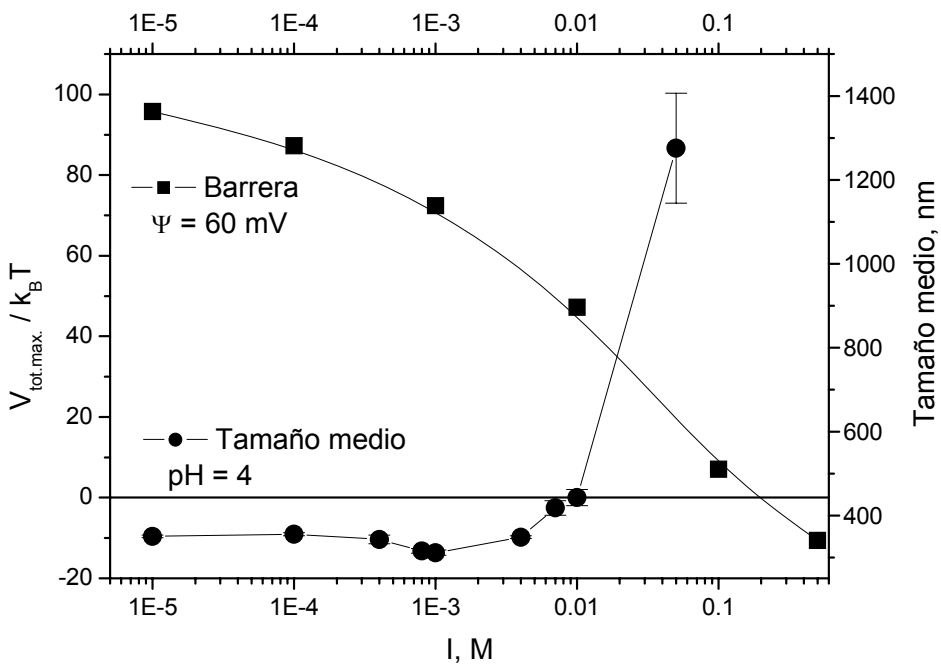


Figura 4.23. Barrera del potencial total de interacción ($\psi=60$ mV) y tamaño medio de partícula (pH=4) a distintas concentraciones iónicas.

A pesar de la corrección de la polidispersidad, la concordancia entre los resultados experimentales y la teoría es correcta, aunque no se ajusta a los valores exactos. Probablemente esta discordancia se deba al hecho de considerar el potencial zeta de Smoluchowski como potencial superficial ya que este valor es el que más subestima el valor superficial.

Finalmente, se puede concluir que los cálculos de barrera de potencial predicen de forma correcta el comportamiento cualitativo de la estabilidad coloidal del sistema que éste presenta experimentalmente. Si bien, los valores exactos de inestabilidad de la barrera de potencial no se ajustan exactamente a los estados de agregación del sistema. De hecho, en los dos casos estudiados se observa que la teoría predice estabilidad a una concentración de electrolito un orden de magnitud superior a la experimental.

4.5. BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 4

- Ackler, H.D.; French, R.H.; Chiang, Y.M.; "Comparison of Hamaker Constants for Ceramic Systems with intervening Vacuum or Water: From Force Laws and Physical Properties". *J. Colloid Interface Sci.*, **179**, 460 (1996).
- Ahmed, S.M.; "Studies of the Double Layer at Oxide-Solution Interface". *J. Phys. Chem.*, **73**(11), 3546 (1969).
- Ahmed, S.M.; Marsikov, D.; "Studies of the Double Layer on Cassiterite and Rutile". *J. Colloid Interface Sci.*, **29** (1), 97 (1969b).
- Berubè, Y.G.; de Bruyn, P.L.; "Adsorption at the rutile-solution interface. I. Thermodynamic and experimental study." *J. Colloid Interface Sci.*, **27**(2), 305 (1968).
- Bredow, T.; Jug, K.; "Theoretical Investigation of Water Adsorption at Rutile and Anatase Surfaces". *Surface Sci.*, **327**, 398 (1995).
- Davis, J.A.; James, R.O.; "Surface Ionization and Complexation at the Oxide/Water Interface. I. Computation of Electrical Double Layer Properties in Simple Electrolytes". *J. Colloid Interface Sci.*, **63**, 480 (1978).
- Davis, J.A.; Leckie, O.; "Surface Ionization and Complexation at the Oxide/Water Interface. II. Surface Properties of Amorphous Iron Oxyhydroxide and Adsorption of Metal Ions". *J. Colloid Interface Sci.*, **63**(1), 90 (1978b).
- Dukhin, S.S.; Derjaguin, B.V.; "Electrokinetic Phenomena" en *Surface and Colloid Science*. Matijevic, E. (Ed.) Vol. 7. Ed. John Wiley & Sons (1974).
- Fahmi, A.; Minot, C.; "A Theoretical Investigation of Water Adsorption on Titanium Dioxide Surfaces". *Surface Sci.*, **304**, 343 (1994).
- Fernández-Ibáñez, P.; Malato, S.; de las Nieves, F.J.; "Titanium dioxide/electrolyte solution interface: Electron transfer phenomena". *J. Colloid Interface Sci.*, **227**, 510 (2000).
- Fernández-Ibáñez, P.; Blanco, J.; Malato, S.; de las Nieves, F.J.; "Application of the colloidal stability of TiO₂ particles for recovery and reuse in solar photocatalysis". *J. Water Research*, **37**, 3180 (2003).
- Fernández-Nieves, A.; "Estudio electrocinético de partículas coloidales de TiO₂. Aplicación en la detoxificación de aguas residuales". Memoria de Licenciatura, Universidad de Almería (1997).
- Fernandez-Nieves, A.; Nieves, F.J.; "The TiO₂/Electrolyte Solution Interface: Calculation of Potential using Non-Equilibrium Theories". *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **23**, 45 (1998).

- Fernández-Nieves, A.; Richter C.; Nieves F.J.; "Point of Zero Charge Estimation for a TiO₂/Water Interface". *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **110**, 21 (1998b).
- Fernandez-Nieves, A.; de las Nieves, F.J.; "The Role of (ζ -Potential In Colloidal Stability of Different TiO₂/Electrolyte Solution Interfaces"; *Colloid Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, **148**, 231 (1999).
- Foissy, A.; M'Pandou, A.; Lamarche, J.M.; "Surface and Diffuse-Layer Charge at the TiO₂-Electrolyte Interface". *Colloids Surfaces*, **5**, 363 (1982).
- Fowkes, F.M.; "Attractive Forces at Interfaces". *Ind. Eng. Chem.*, **56**, 40 (1964).
- French, R.H.; "Origins and Applications of London Dispersion Forces and Hamaker Constants in Ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 2117 (2000).
- Gustafsson, J.; Mikkola, P.; Jokinen, M.; Rosenholm, J.B.; "The influence of pH and NaCl on the zeta potential and rheology of anatase dispersions". *Colloids Surf. A*, **175**, 349 (2000).
- Gustafsson, J.; Nordenswan, E.; Rosenholm, J.B.; "Effect of pH on the sedimentation, -potential, and rheology of anatase suspensions". *Colloids Surf. A*, **212**, 235 (2003).
- Gustafsson, J.; Nordenswan, E.; Rosenholm, J.B.; "Consolidation behavior in sedimentation of TiO₂ suspensions in the presence of electrolytes". *J. Colloid & Interface Sci.*, **258**, 235 (2003b).
- van Hal, R.E.G.; Eijkel, J.C.T.; Bergveld, P.; "A General Model to Describe the Electrostatic Potential at Electrolyte Oxide Interfaces". *Adv. Colloid Interface Sci.*, **69**, 31 (1996).
- Healy, T.W.; White, L.R.; "Ionizable surface group models of aqueous interfaces". *Adv. Colloid Interface Sci.*, **9**, 303 (1978).
- Helmholtz, H.; *An. Phys. Chem.*, **7**, 337 (1879).
- Hiemenz, P.C.; *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker Inc., New York (1977).
- Hogg, R.; Healy, T.W.; Fuerstenau, D.W.; "Mutual Coagulation of Colloidal Dispersions". *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **62**, 1638 (1966).
- Horányi, G.; "Investigation of the specific adsorption of sulphate ions on powdered TiO₂". *J. Colloid & Interface Sci.*, **261**, 580 (2003).
- Hunter, R. J.; *Zeta Potential in Colloid Science*, Academic Press (1981).
- Hunter, R. J.; *Foundations in Colloid Science*, Oxford University Press (1987).
- Hunter, R. J.; *Introduction to Modern Colloid Science*, Oxford University Press (1993).
- Hückel, E.; *Physik Z. Radium*, **9**, 457 (1913).
- Israelachvili, J.N.; *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd Ed., Academic Press, London (1992).

- Janssen M.J.G., *The titanium dioxide/electrolyte solution interface*. Ph. D. thesis, Eindhoven Univ. of Technology , The Netherlands(1984).
- Janssen, M.J.G., Stein, H.N.; "The TiO₂/Electrolyte Solution Interface (I. Influence of Pretreatment Conditions and of Impurities)". *J. Colloid Interface Sci.*, **1**, 111 (1986).
- Janssen, M.J.G., Stein, H.N.; "The TiO₂/Electrolyte Solution Interface (II. Calculations by means of the site binding model.)"; *J. Colloid Interface Sci.*, **109**(2), 508 (1986b).
- Janusz, W.; Kopal, I.; Sworska, A.; Szczypa, J.; "Investigation of the Electrical Double Layer in a Metal Oxide/Monovalent Electrolyte Solution System". *J. Colloid Interface Sci.*, **187**, 381 (1997).
- Kallay, N.; Babic, D.; "Adsorption at Solid/Solution Interfaces; II.Surface Charge and Potential of Spherical Colloidal Titania". *Colloids Surfaces*, **19**, 375(1986).
- Kallay, N.; Colic, M.; Fuerstenau, D.W.; Jang, H. M.; Matijevic, E.; "Lyotropic effect in surface charge, electrokinetics, and coagulation of a rutile dispersion." *Colloid & Polymer Science*, **272**, 554 (1994).
- Kihira, H.; Matijevic, E.; "An Assessment of Heterocoagulation Theories". *Adv. Colloid Interface Sci.*, **42**, 1 (1992).
- Kosmulski, M.; "The Role of the Activity Coefficients of Surface Groups in the Formation of Surface Charge of Oxide". *Polish J. of Chemistry*, **66**, 1867 (1992).
- Kosmulski, M.; Matijevic, E.; "ζ-Potentials of silica in water-alcohol mixtures." *Langmuir*, **8**, 1060 (1992b).
- Kosmulski, M.; "The Role of the Activity Coefficients of Surface Groups in the Formation of Surface Charge of Oxides (Part II: Ion Exchange and potentials)." *Colloid. & Polym. Sci.*, **271**, 1076 (1993).
- Kosmulski, M.; "Oxide/Electrolyte Interface: Electric double Layer in Mixed Solvent Systems". *Colloids Surf. A: Physic. Eng. Aspects*, **95**, 81 (1995).
- Kosmulski, M.; Gustafsson, J.; Rosenholm, J.B.; "Ion specificity and viscosity of rutile dispersions". *Colloid Polym. Sci.*, **277**, 550 (1999).
- Kosmulski, M.; Durand-Vidal, S.; Gustafsson, J.; Rosenholm, J.B.; "Charge Interactions in Semi-Concentrated Titania Suspensions at very High Ionic Strengths". *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **157**, 245 (1999b).
- Kosmulski, M.; *Chemical properties of materials surfaces*. Marcel Dekker, New York (2001).
- Kosmulski, M.; "The pH-Dependent Surface Charging and the Points of Zero Charge". *J. Colloid & Interface Sci.* **253** (1), 77 (2002).
- Kosmulski, M.; "The significance of the difference in the point of zero charge between rutile y anatase". *Adv. Colloid & Interface Sci.* **99**, 255 (2002b).

- Levine, S.; Smith, L.A.; "Theory of the differential capacity of the oxide/aqueous electrolyte interface." *Disc. Faraday Soc.*, **52**, 290 (1971).
- Lyklema, J.; *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, Vol. 2. Academic Press, London (1995).
- Moleón Baca, J.A.; "Estudio comparativo de teorías actuales sobre transformación de datos de movilidad de partículas de látex en potencial zeta." Memoria de licenciatura, Universidad de Granada (1990).
- Ollis, D.F.; Pelizzetti, E.; Serpone, N.; "Heterogeneous Photocatalysis in the Environment: Application to Water Purification" en *Photocatalysis: Fundamentals and Application*, Serpone, N.; Pelizzetti, E.; (Eds.), Ed. Wiley Interscience, Canada (1989).
- Perram, J.W.; Hunter, R.J.; Wright, H.J.L.; "The Oxide-Solution Interface". *Aust. J. Chem.*, **27**, 461 (1974).
- Stumm, W.; Huang, C.P.; Jenkins, S.R.; "Specific Chemical Interaction Affecting the Stability of Dispersed Systems." *Croatica Chem. Acta*, **42**, 223 (1970).
- Stein, H.N.; "Controlled colloid formation". *Adv. Coll. Sci.*, **11**, 67 (1979).
- Spanos, N.; Georgiadou, I.; Lycourghiotis, A.; "Investigation of Rutile, Anatase, and Industrial Titania/Water Solution Interfaces Using Potentiometric Titration and Microelectrophoresis". *J. Colloid Interface Sci.*, **172**, 374 (1995).
- Sprycha, R.; "Surface Charge and Adsorption of Background Electrolyte Ions at Anatase/Electrolyte Interface". *J. Colloid Interface Sci.*, **102**(1), 173 (1984).
- Technical Bulletin Pigments, "Highly Dispersed Metallic Oxides Produced by Aerosil Process", Degussa (1990).
- Technical Bulletin Pigments, "Aerosil Aluminium Oxide C and TiO₂ for Catalyst", Degussa (1991).
- Trimbos, H.F.A.; Stein, H.N.; "The ZnO/Aqueous Solution Interface. I. Capacity of the Double Layer". *J. Colloid Interface Sci.*, **77**(2), 386 (1980).
- Trimbos, H.F.A.; Stein, H.N.; "The ZnO/Aqueous Solution Interface. II. Mechanism of the Slow Process". *J. Colloid Interface Sci.*, **77**(2), 397 (1980b).
- Visser, J.; "On Hamaker constants: a comparison between Hamaker constants and Lifshitz-Van der Waals constant". *Adv. Colloid Interface Sci.*, **3**, 331 (1972).
- Verwey, E.J.W.; Overbeek, J.T.H.G.; *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids (The Interaction of Sol Particles Having an Electric Double Layer)*., Elsevier , Amsterdam (1948).
- Webb, J.T., Bhatnagar, P.D., and Williams D.G., "The Interpretation of Electrokinetic Potentials and the Inaccuracy of the D.L.V.O. Theory for Anatase Sols." *J. Colloid Interface Sci.*, **49**(3), 346 (1974).
- Wiese, G.R.; Healy, T.W.; "Adsorption of Al (III) at the TiO₂-H₂O Interface". *J. Colloid*

Interface Sci., **51** -3, 434 (1975).

Wright, H.J.L.; Hunter, R.J.; "Adsorption at Solid-Liquid Interfaces: II. Models of the Electrical Double Layer at the Oxide-Solution Interface". *Aust. J. Chem.*, **26**, 1191 (1973).

Yates, D.E.; Levine, S.; Healy, T.W.; "Site-Binding Model of The Electrical Double Layer at The Oxide/Water Interface" *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **70**, 1807 (1974).

Yates, D.E.; James, R.O.; Healy, T.W.; "Titanium Dioxide-Electrolyte Interface. Part 1. Gas Adsorption and Tritium Exchange Studies". *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **76**, 1 (1980).

Capítulo 5: SEDIMENTACIÓN

5.1. INTRODUCCIÓN

5.2. CONSIDERACIONES PRELIMINARES

5.2.1. MOVIMIENTO BROWNIANO Y DIFUSIÓN

5.2.2. ACCIÓN GRAVITATORIA

- Partícula aislada
- Partícula en una suspensión concentrada

5.2.3. EQUILIBRIO SEDIMENTACIÓN - DIFUSIÓN

5.2.4. DINÁMICA DE SEDIMENTACIÓN

5.3. RESULTADOS

5.3.1. CÁLCULO DE PERFILES DE SEDIMENTACIÓN

5.3.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

- Relación entre perfil de sedimentación y tamaño medio de partícula
- Comparación entre perfiles de sedimentación teórico y experimental
- Relación entre barrera de potencial y velocidad de sedimentación

5.3.3. APLICACIÓN A UNA PLANTA PILOTO DE SEDIMENTACIÓN

5.4. BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 5

Publicaciones referidas a este capítulo:

- 1) "Application of the colloidal stability of TiO_2 particles for recovery and reuse in solar photocatalysis". *Water Research*, **37**, 3180-3188 (2003).
- 2) "Sedimentation method of colloidal semiconductor particles" *European Patent*, P9902508.

5.1. INTRODUCCIÓN

El conocimiento y control de la sedimentación de suspensiones coloidales de partículas es de gran interés en los procesos que implican la separación sólido-líquido, en el procesado de cerámicas y muchas otras aplicaciones. En particular, la utilidad de estudiar la sedimentación de partículas de TiO_2 en suspensión es la de aplicar este campo de conocimiento a la separación del TiO_2 , empleado como fotocatalizador en reactores destinados al tratamiento de aguas contaminadas.

La interacción entre partículas tiene una clara influencia sobre la velocidad de sedimentación y las propiedades de fluido de las dispersiones coloidales [Mange y *col.*, 1993; Guo y Lewis, 2000]. La relación entre las interacciones de partículas y las propiedades de sedimentación ha sido objeto de estudio en una gran cantidad de trabajos de investigación desde el punto de vista teórico [Wang y Wen, 1998; Chih y *col.*, 2000] y experimental, por ejemplo mediante la adición de polímeros [Goodwin y *col.*, 2000], de polielectrolitos [Schwarz y *col.*, 2000; Beattie y Djerdjev, 2000] o de electrolitos [Gustafsson y *col.*, 2003; Guo y Lewis, 2000], así como mediante el control del pH [Gustafsson y *col.*, 2003b; Beattie y Djerdjev, 2000; Font y *col.*, 1999].

La energía total de interacción entre partículas, calculada según la teoría DLVO (capítulo 4), puede verse alterada por una compresión de la d.c.e. mediante el apantallamiento de las cargas con un electrolito apropiado o por una modificación del potencial superficial de

las partículas. En el caso del dióxido de titanio esto viene dado por el control del pH, pues las especies iónicas OH^- y los H^+ son los iones determinantes de potencial.

En este capítulo veremos como la presencia de un determinado electrolito, a una concentración suficientemente elevada, y ciertos valores de pH, para los que la suspensión es claramente inestable, dan lugar a procesos dinámicos de sedimentación más rápidos que los que tienen lugar cuando el sistema se encuentra en condiciones de estabilidad coloidal. Todo ello en consonancia con los trabajos de otros autores [Michaels y Bolger, 1962; Guo y Lewis, 2000; Gustafsson y *col.*, 2003b; Miyahara y *col.*, 2002; Tang y *col.*, 2002].

Además se plantea la aplicación de un modelo de la dinámica de sedimentación de una suspensión de esferas diluidas [Batchelor, 1972 y 1976; Dhont, 1996; Hiemenz y Rajagopalan, 1997; Philipse, 1997], con una interacción de esferas duras, especialmente aplicable a partículas sin carga superficial o fuertemente apantallada [Degiorgio y *col.*, 1995]. De este modo, los perfiles de sedimentación calculados ofrecen un buen ajuste de los resultados experimentales cuando las partículas no tienen carga eléctrica superficial, mientras que no describen bien el comportamiento de las cargadas. El efecto de la interacción de repulsión coulombiana entre partículas ha sido evaluado por otros autores [Nägele y *col.*, 1994 y 1995; Okubo, 1994; Simonin, 1995], pero no se ha llegado a describir correctamente el comportamiento experimental de los sistemas a bajas concentraciones de electrolito [Simonin, 1995].

Finalmente, los resultados experimentales sobre sedimentación se aplican en una planta piloto (escala pre-industrial) de tratamiento de aguas contaminadas mediante fotocátalisis solar construida en la Plataforma Solar de Almería. En dicha planta, la sedimentación se lleva a cabo de forma satisfactoria de acuerdo con los resultados obtenidos a escala de laboratorio.

5.2. CONSIDERACIONES PRELIMINARES

5.2.1. MOVIMIENTO BROWNIANO Y DIFUSIÓN

El movimiento Browniano consiste en el movimiento aleatorio e incesante que describen las partículas pequeñas que se hallan en suspensión coloidal. No es más que la manifestación visible de la energía cinética de las moléculas de disolvente. Cada partícula choca con las moléculas de disolvente y rápidamente adquiere una energía cinética media igual a la energía promedio de las moléculas que la rodean. Por lo tanto, las partículas pequeñas se moverán más rápidamente que las grandes. La observación microscópica de los sistemas donde las partículas no son demasiado pequeñas permite estudiar este fenómeno, y su dependencia con el tamaño de la partícula se utiliza para medir el tamaño de cualquier sistema. Este movimiento aleatorio es responsable del fenómeno conocido como difusión, según el cual cualquier fluido se distribuye de forma homogénea dentro de cualquier región a la que tiene acceso.

Para entender el movimiento Browniano y la difusión hay que conocer cómo afecta una fuerza, que actúe típicamente sobre las partículas (gravitatoria), a la distribución de las mismas, para luego analizar cuál es el camino medio de recorrido de cada partícula así como el tiempo característico de este proceso.

Sea un campo gravitatorio constante aplicado a la suspensión. Si el tamaño y la densidad de las partículas son suficientemente grandes, la situación de equilibrio no se alcanzará hasta que las partículas no hallan sedimentado completamente. Si las partículas son suficientemente pequeñas o su densidad se aproxima a la del disolvente, entonces se alcanza el equilibrio en la suspensión cuando el número de partículas se distribuye según la altura a la que se encuentran. Veamos cómo se calcula la distribución de partículas en equilibrio.

Cuando no hay ninguna fuerza, la composición de una fase en equilibrio viene caracterizada por el potencial químico (μ_i) de cada especie (i) y es constante en todos los puntos donde se extiende la misma:

$$\mu_i = \left(\frac{dG}{dn_i} \right)_{P,T,n_j} = \text{cte.} \quad (5.1)$$

lo cual implica que

$$d\mu_i = 0 \quad (5.2)$$

para cada especie química i , siendo G la energía libre de Gibbs del sistema a una temperatura T , presión P y con una concentración n_i de moléculas tipo i .

Si, por el contrario existe el efecto de una fuerza sobre el sistema, habrá que definir un nuevo potencial que caracterice el sistema sin más que tener en cuenta el potencial gravitatorio:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + M_i \Gamma \quad (5.3)$$

siendo $\Gamma = g \cdot h$ y $M_i =$ masa molar aparente del componente i que es la masa molar multiplicada por $(1 - \rho/\rho_p)$, donde ρ es la densidad del medio dispersivo y ρ_p la densidad de la partícula. En una situación de equilibrio, este sistema verificará una condición análoga a la anterior:

$$d\bar{\mu}_i = 0 \quad (5.4)$$

Adicionalmente, en el caso de diluciones muy bajas, sabemos que el potencial químico toma la siguiente forma (Ec. 5.5), que relaciona el potencial químico de la especie con el que tendría si fuese un componente puro (μ_i^0, c_i^0) a presión atmosférica:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i \quad (5.5)$$

Por lo tanto, se verifica:

$$M_i d\Gamma + RT d \ln c_i = 0 \quad (5.6)$$

$$d \ln c_i = - \frac{g M_i}{RT} dh \quad (5.7)$$

$$\ln \left(\frac{c_i}{c_i^0} \right) = - \frac{g M_i}{RT} (h - h_0) \quad (5.8)$$

$$c_i = c_i^0 \exp \left(- \frac{g M_i}{RT} (h - h_0) \right) \quad (5.9)$$

Teniendo en cuenta que $c_i = N_i / N_A$, que $M_i = m_i \cdot N_A$ y $k_B = R / N_A$. Siendo R la constante de los gases, N_A el número de Avogadro, N_i la concentración de moléculas de la especie i por unidad de volumen, m_i la masa molecular y k_B la constante de Boltzmann; tendremos:

$$N_i = N_i^0 \exp\left(-\frac{gm_i(h-h_0)}{k_B T}\right) \quad (5.10)$$

Esta expresión se podría haber obtenido usando la expresión de Boltzmann para cada uno de los tipos de partículas, cada una con una energía $m_i gh$. Da la forma en que se distribuyen las partículas cuando se encuentran en una situación de equilibrio. En este caso se trata de equilibrio de sedimentación ya que el campo que se ha tenido en cuenta es el gravitatorio.

Para calcular la distancia que puede recorrer una partícula en un intervalo de tiempo dado cuando se halla dentro de una suspensión coloidal homogénea, es decir, donde no existen direcciones preferentes para el movimiento de la partícula, se procede de la siguiente manera.

Dada la equivalencia de todas las direcciones espaciales y entre todos los puntos del sistema, es lógico suponer que la probabilidad de que la partícula recorra una cierta distancia x en un intervalo de tiempo t , corresponde a una distribución normal de Gauss. Si la partícula se mueve en una sola dirección (x) mediante pasos de longitud l , que tarda en recorrer un tiempo característico τ , entonces la probabilidad de que la partícula alcance la posición x en un tiempo t viene dada por la ecuación (5.11).

$$P(x,t) = \left(\frac{2\tau}{\pi t}\right)^{1/2} e^{-\frac{x^2\tau}{2t^2}} \quad (5.11)$$

Tratando un problema de movimiento en tres dimensiones, se obtiene la probabilidad extrapolando esta expresión para dicha situación.

Al estudiar el fenómeno de la difusión se considera la ausencia total de campos externos al sistema. Si hay equilibrio, entonces los componentes del sistema se distribuyen uniformemente. En términos termodinámicos, esto significa que el potencial químico de cada componente es una función constante en esa fase. Cualquier desviación del equilibrio originará valores del potencial diferentes que caractericen otros estados, los denominados de "no-equilibrio".

El comportamiento observado es la tendencia que tienen las sustancias a difundirse desde zonas de alta concentración a otras de concentraciones más bajas, hasta que se obtienen valores del potencial químico iguales en todos los puntos del sistema. Llamemos a la fuerza que dirige este proceso “fuerza difusiva” (f_d), que proporciona disminuciones en el potencial químico de forma que cuando se ha alcanzado el equilibrio esta fuerza deja de actuar ($f_d = 0$ cuando $d\mu = 0$, equilibrio).

$$f_d = -\frac{d\mu}{dx} \quad (5.12)$$

Aplicando la expresión (5.5) se obtiene las siguientes.

$$f_d = -\frac{d(\mu^0 + kTLnc)}{dx} \quad (5.13)$$

$$f_d = -\frac{kT}{c} \frac{dc}{dx} \quad (5.14)$$

La fuerza difusiva hace que los componentes del sistema se muevan, pero al movimiento de los mismos se opone una fuerza de carácter viscoso (f_v) que es proporcional a la velocidad u de la partícula y al coeficiente de fricción del fluido B .

$$f_v = B \cdot u \quad (5.15)$$

De esta manera, las partículas pueden acelerarse por la acción de la fuerza difusiva aumentando su velocidad hasta un valor en el que la fuerza de fricción la anule completamente. Por tanto, la velocidad límite que alcanzan (u_d) verifica la siguiente ecuación.

$$f_d = B \cdot u_d \quad (5.16)$$

El flujo (J) se define como la cantidad de sustancia que atraviesa la unidad de área por unidad de tiempo y en dirección perpendicular al área considerada, se expresa según la Ec. (5.17).

$$J = u_d \cdot c \quad (5.17)$$

El flujo difusivo de materia cumple la primera ley de Fick de la difusión (Ec. 5.18).

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (5.18)$$

Donde el factor D se conoce como coeficiente de difusión traslacional y se calcula haciendo uso de las ecuaciones (5.14), (5.16) y (5.17).

$$D = -\frac{J}{dc/dx} = \frac{J}{f_d c / kT} = \frac{J k_B T}{f_d c} = \frac{u_d c k_B T}{f_d c} = \frac{k_B T}{B}$$

$$D = \frac{k_B T}{B} \quad (5.19)$$

El análisis del movimiento de una partícula en el seno de un fluido viscoso indica que el factor de fricción de la partícula en ese fluido depende de la forma de la partícula y de la viscosidad del fluido (η). Para el caso de una esfera tal relación viene dada por la ecuación de Stokes (Ec. 5.20). Cuando se trata de una partícula no esférica, el cálculo de B como función de η y de los parámetros que caracterizan su geometría se hace bastante complicado.

$$B = 6\pi\eta a \quad (5.20)$$

El fenómeno de la difusión puede tratarse de manera más amplia considerando la evolución temporal en un determinado problema. En tales circunstancias, se introduce la segunda ley de Fick de la difusión (Ec. 5.21), que se obtiene aplicando el principio de conservación de la masa a la primera ley de Fick (Ec. 5.18).

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (5.21)$$

La solución de esta ecuación diferencial servirá para relacionar el movimiento aleatorio de una partícula con la difusión de la misma en el seno de un fluido. Sea una sustancia de concentración c que en un tiempo $t = 0$ se empieza a difundir uniformemente en la dirección x , en ese instante la concentración en el plano yz es c_0 . En los instantes posteriores la concentración será constante en un plano paralelo al inicial, de forma que c es función de x y t tal como indica la ecuación (5.22).

$$c(x, t) = c_0 (4\pi Dt)^{-1/2} e^{-x^2 / 4Dt} \quad (5.22)$$

La solución (5.22) es una distribución normal de Gauss que, por similitud con la ecuación (5.11), describe la distribución aleatoria de las partículas que se mueven por difusión en

un fluido con una constante de tiempo τ dada por (5.23).

$$\tau = l^2 / 2D \quad (5.23)$$

valor que indica el tiempo que tardaría en difundirse una distancia igual a $\langle x^2 \rangle^{1/2}$. Por tanto se verifica lo siguiente:

$$\langle x^2 \rangle^{1/2} = (2Dt)^{1/2} \quad (5.24)$$

La ecuación (5.24), conocida como ecuación de Einstein-Smoluchowski. Permite medir coeficientes de difusión por observación microscópica directa de promedios espaciales de movimiento y, a partir de ellos, tamaños de partículas esféricas haciendo uso de la expresión del coeficiente de difusión (Ec. 5.20).

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (5.25)$$

Los coeficientes de difusión de las partículas en suspensión coloidal son muy inferiores a los de los iones que se hallan en el fluido, por ello la medida directa de los mismos se hace muy difícil. Sin embargo, la técnica de espectroscopía de fotocorrelación permite medir coeficientes de fricción de partículas esféricas de tamaño coloidal y proporcionar un método eficaz para estimar el radio de las mismas.

5.2.2. ACCIÓN GRAVITATORIA

Partícula aislada

Para analizar el proceso de sedimentación, consideremos inicialmente la ausencia de movimiento Browniano o difusivo para luego introducirlo como fenómeno que contrarresta en cierta medida la sedimentación por acción gravitatoria (epígrafe 5.2.4). La ecuación del movimiento de una partícula que se encuentra bajo la influencia de una fuerza externa viene dada por la ecuación (5.26) que, junto con la condición de incompresibilidad (Ec. 5.27), forman las denominadas ecuaciones de Stokes.

$$\eta \nabla^2 \vec{V} = \nabla p - \vec{F} \quad (5.26)$$

$$\nabla \cdot \vec{V} = 0 \quad (5.27)$$

siendo \vec{V} la velocidad de una partícula en una posición e instante cualesquiera, η es el coeficiente de viscosidad, ∇p el gradiente de presión en el fluido y \vec{F} es la fuerza total de largo alcance por unidad de volumen que actúa sobre el sistema, siendo igual a $\rho \cdot g$ en el problema gravitatorio.

Tratándose del estudio de sedimentación de una partícula en un fluido, la fuerza F puede considerarse constante en los alrededores de la partícula, por lo que la primera ecuación de Stokes (Ec. 5.26) se reduce a

$$\eta \nabla^2 \vec{V} = \nabla p' = \nabla(p - \vec{F} \cdot \vec{r}) \quad (5.28)$$

donde \vec{r} es el vector de posición del centro de la partícula al punto en cuestión.

La velocidad de sedimentación de la partícula (\vec{V}_0) se calcula teniendo en cuenta que la fuerza total sobre la partícula es igual a cero y dos condiciones de contorno. La primera consiste en que la velocidad en la superficie de la partícula ($r = a$) ha de ser cero, y la segunda en que a distancias lo suficientemente alejadas de la misma, la velocidad es igual a $-\vec{V}_0$.

La solución al problema fue obtenida por Batchelor en 1970 [Hunter, 1987], de ella se deduce que las fuerzas que actúan sobre la partícula resultan ser dos, la fuerza debida al movimiento, función de la velocidad de sedimentación (Ec. 5.29), y la fuerza de sedimentación que es igual a la gravitatoria compensada por el empuje que ejerce el fluido sobre ella (Ec. 5.30).

$$\vec{F}_{\text{mov.}} = -6\pi\eta a \vec{V} \quad (5.29)$$

$$\vec{F}_{\text{sed.}} = -\frac{4}{3}\pi a^3 (\rho - \rho_p) \vec{g} \quad (5.30)$$

Haciendo nula la suma de ambas fuerzas resulta la siguiente expresión de la velocidad:

$$\vec{V}_0 = \frac{2a^2}{9\eta} (\rho_p - \rho) \vec{g} \quad (5.31)$$

Ésta es la solución al problema de sedimentación, bajo la acción gravitatoria, de una sola partícula esférica de radio a y densidad ρ_p en el seno de un fluido indefinido de densidad ρ y coeficiente de viscosidad η .

En el caso que nos ocupa ($\rho = 1 \text{ g/cm}^3$, $\rho_p = 3,5 \text{ g/cm}^3$, $\eta = 0,89 \text{ mPas}$, $g = 9,8 \text{ m/s}^2$) se verifica que el módulo de la velocidad de sedimentación sería $V_0 = 6,117 \cdot a^2 \cdot 10^{-12} \text{ m/s}$, si el radio a viene expresado en nm.

Partícula en una suspensión concentrada

Para analizar el caso de una suspensión de una determinada concentración de partículas no despreciable, se considera que la partícula se halla en un fluido rodeada de otras partículas e influenciada por la interacción de las partículas vecinas.

a) Interacción hidrodinámica

Consideremos que la única interacción que existe entre cada pareja de partículas es la hidrodinámica. Como la velocidad de sedimentación de una partícula aislada disminuye en escala espacial con un orden de magnitud del radio de la partícula, la interacción hidrodinámica entre pares de partículas sólo será significativa a distancias iguales o inferiores al radio (a). Por tanto, para valores bajos de la fracción de volumen de partículas del sistema (ϕ), la cantidad de partículas que interaccionan entre sí será proporcional a la fracción de volumen. De éstas, la inmensa mayoría interacciona con sus vecinas inmediatas, ya que la probabilidad de que dos o más partículas se encuentren dentro de un rango igual a uno o dos radios de partícula es proporcional a ϕ^2 [Hunter, 1987].

En este caso se considera que el potencial de interacción entre las partículas es de tipo esferas duras (Hard Spheres: V_{hs} , Ec. 5.32), lo que significa que el potencial es infinito cuando dos partículas se solapan y resulta ser cero cuando se encuentran separadas y a cualquier distancia [Dhont, 1996].

$$\begin{aligned} V_{hs}(r) &= 0, & r \geq 2a \\ &= \infty, & r < 2a \end{aligned} \quad (5.32)$$

Entonces la función de correlación de pares para la interacción de esferas duras (g_{hs}), obtenida a partir de la exponencial de Boltzmann (Ec. 5.33) viene dada por la ecuación (5.34). De ahí se deduce la existencia de interacción total entre dos partículas cuando se acercan lo suficiente como para que sus superficies estén en contacto, y ésta se hace nula en caso contrario.

$$g(r) = \exp(-V(r)/k_B T) \quad (5.33)$$

$$g_{hs}(r) = 1, \quad r \geq 2a$$

$$= 0, \quad r < 2a \quad (5.34)$$

La velocidad media de sedimentación de la suspensión, como solución de la ecuación (5.28) con las condiciones de contorno indicadas, fue obtenida por Batchelor y viene dada por una similar a la de la velocidad de la partícula aislada (Ec. 5.31) pero corregida por factores polinómicos de la fracción de volumen de la suspensión [Hunter, 1987; Dhont, 1996; Batchelor, 1972].

$$|\bar{V}| = |\bar{V}_0| (1 + \alpha\phi + \beta\phi^2 + \dots) \quad (5.35)$$

Los términos lineal y cuadrático tienen en cuenta el flujo de retroceso del fluido frente al movimiento de la partícula y la interacción hidrodinámica de corto alcance. Siendo α y β coeficientes que se obtienen resolviendo las ecuaciones de Stokes para dos partículas que interactúan y promediando en todas las posibles separaciones. El problema resulta ser tan complicado que sólo es posible determinar α para partículas esféricas. En el caso más importante de esferas libres, para el cual el movimiento Browniano establece separaciones aproximadamente iguales entre partículas, el coeficiente α fue calculado por Batchelor resultando un valor de -6.55 [Batchelor, 1972]. Este valor es una aproximación cuyo error es del orden del 5% si $\phi < 0.05$ [Buscall y col., 1982], en cuyo caso se pueden despreciar las contribuciones de potencias superiores de ϕ .

$$|\bar{V}| = |\bar{V}_0| (1 - 6.55\phi + \mathcal{O}(\phi^2)) \quad (5.36)$$

En la expresión (5.36), el término $\mathcal{O}(\phi^2)$ engloba las potencias cuadráticas y superiores de ϕ . Se ha simbolizado de esa forma debido a que puede considerarse prácticamente nulo excepto a fracciones de volumen superiores a 0.05. En cuyo caso, el término cuadrático de la ecuación (5.36) se hace significativo reflejando el efecto que tienen las interacciones entre grupos de tres o más partículas.

El coeficiente de primer orden de la fracción de volumen (α) para esferas duras fue determinado en trabajos anteriores como -6.88 [Burgers, 1982] y -7.16 [Pyun y Fixman, 1964], pero no es muy diferente al correcto (-6.55). Las diferencias entre ellos radican en

que los trabajos más antiguos utilizaron expresiones aproximadas de interacción hidrodinámica.

b) Interacción repulsiva de largo alcance

Supongamos ahora que además de la interacción de esferas duras existe una interacción repulsiva de largo alcance entre pares. Sería el caso de partículas cargadas dispersas en un disolvente desionizado. El potencial de interacción a considerar es el potencial apantallado de Coulomb [Dhont, 1996].

$$V(r) = A \frac{\exp(-\kappa' r)}{r}, \quad r \geq a \quad (5.37)$$

donde κ' es la inversa de la longitud de Debye “apantallada”.

Esta expresión ofrece una descripción exacta de interacciones entre partículas a muy largas distancias. A dichas separaciones las partículas tienden a mantenerse a una distancia máxima unas de otras de modo que, en su conjunto, forman una estructura más o menos ordenada dando lugar a una “red de lugares ocupados”, a pesar de que la agitación térmica del fluido favorece el desorden con movimientos considerables de esos lugares. Haciendo un análisis de la función de correlación de pares para este potencial y de las ecuaciones de Stokes del fluido se obtiene la siguiente expresión de la velocidad de sedimentación como función de V_0 [Dhont, 1996]. La dependencia de la velocidad de sedimentación con $\phi^{1/3}$ expresa el fenómeno de ordenamiento previsto, el cual ha sido corroborado por datos experimentales [Thies-Weesie y col., 1995].

$$|\vec{V}| = |\vec{V}_0| \left(1 - \frac{3C_r}{2} \phi^{1/3} + 3C_r C_g \phi^{2/3} + \mathcal{O}(\phi) \right) \quad (5.38)$$

C_r y C_g son dos constantes y el término lineal ha sido expresado como $\mathcal{O}(\phi)$ debido a que su contribución es prácticamente nula en estas condiciones.

En el caso de estudio que nos ocupa, las partículas cargadas (como función del pH) de TiO_2 no se hallan en el seno de un fluido desionizado, sino en un electrolito acuoso lleno de cargas y moléculas polares que se disponen y orientan de modo que la partícula en su totalidad ofrece una carga total nula a distancias suficientemente alejadas de su superficie, si se tienen en cuenta la adsorción específica de iones, la atracción electrostática de contraiones, etc. Por ello, para este trabajo se ha considerado que esta interacción tiene efectos prácticamente nulos en el sistema de estudio.

5.2.3. EQUILIBRIO SEDIMENTACIÓN - DIFUSIÓN

Sea un recipiente cerrado donde se halla una suspensión coloidal de partículas capaces de sedimentar debido a que el tamaño de las mismas es suficientemente grande. Las partículas tienden a sedimentar y a acumularse en las partes inferiores del recipiente. De este modo, se produce un gradiente de concentración de partículas que provoca un flujo de difusión coexistente con el flujo de sedimentación. Transcurrido un cierto periodo de tiempo, el sistema puede alcanzar un estado de equilibrio donde ambos flujos se contrarrestan.

Suponemos que sobre cada una de las partículas actúa una fuerza $f(x)$, siendo x la posición del centro de la partícula. Como resultado de la acción del campo, la concentración de partículas (número de partículas por unidad de volumen, n) no es uniforme por todo el recipiente, por lo que será una función de la posición x , $n=n(x)$.

El flujo de sedimentación (J_{sed}) es el producto de la concentración de partículas por la velocidad de cada partícula en presencia de la fuerza f .

$$J_{\text{sed}} = n(x) \frac{k(\phi)}{6\pi\eta a} f \quad (5.39)$$

siendo $k(\phi)f/6\pi\eta a$ la velocidad media de sedimentación en una suspensión donde las partículas sienten una sola fuerza f . Comparando esta expresión con la ecuación (5.36) de velocidad de sedimentación de esferas duras en una suspensión poco concentrada, se obtiene la ecuación (5.40).

$$k(\phi) = \frac{|\vec{V}|}{|\vec{V}_0|} = 1 - 6.55\phi + 9(\phi^2); \quad \phi < 0.05 \quad (5.40)$$

El flujo Browniano depende de las variaciones que se producen en la concentración de partículas, variaciones que vienen caracterizadas por la magnitud ∇n . Tal y como se explica en el epígrafe 5.2.1 de este capítulo, el flujo difusivo (J_{dif}) cumple la primera ley de Fick y se calcula como el coeficiente de difusión de las partículas multiplicado por el gradiente de concentración (Ec. 5.41).

$$J_{\text{dif}} = -D\nabla n \quad (5.41)$$

Hay que tener en cuenta que el coeficiente de difusión (D) depende de la fracción de volumen de partículas (ϕ) de la suspensión: $D=D(\phi)$.

Si el flujo de sedimentación tiende a concentrar las partículas en la parte baja del recipiente debido a que el campo gravitatorio las hace caer, el difusivo provoca el movimiento de las mismas en sentido opuesto ya que las disemina hacia lugares donde la concentración de partículas sea menor (Fig. 5.1). En el equilibrio el flujo neto de partículas ha de ser cero y por tanto se verifica la ecuación (5.42).

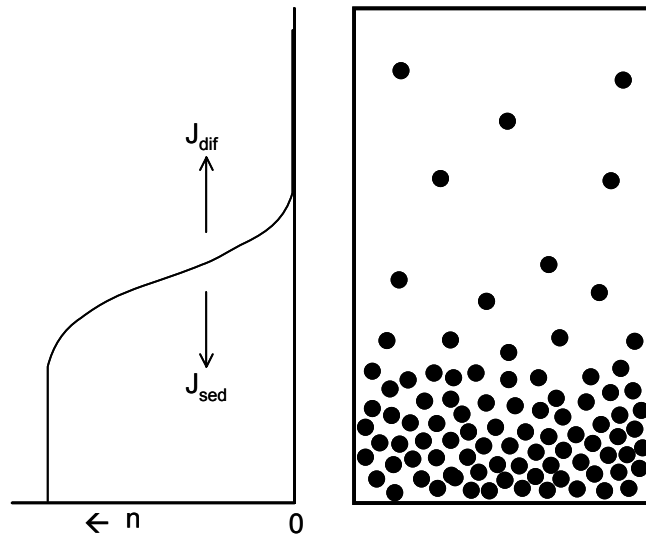


Figura 5.1. Esquema del equilibrio sedimentación-difusión.

$$n(x) \frac{k(\phi)}{6\pi\eta a} f = -D(\phi)\nabla n \quad (5.42)$$

En el equilibrio, además debe verificarse que la suma de fuerzas por unidad de volumen y de fuerzas superficiales en dicho volumen sea nula (Ec. 5.43). Como la suspensión se halla en equilibrio, las fuerzas superficiales toman el valor de la variación de la presión osmótica (Π) en dirección perpendicular a la superficie.

$$-n(x)\vec{f} = \nabla\Pi \quad (5.43)$$

La presión osmótica depende exclusivamente de la concentración de partículas ($\nabla\Pi = \nabla n \cdot d\Pi/dn$). En general, la ecuación (5.43) es una ecuación no lineal en la concentración de partículas, ya que la presión osmótica depende no linealmente de la concentración, por lo que resulta necesario utilizar un modelo de presión osmótica como

función de n . Esto lo consiguió de forma aproximada Batchelor con la hipótesis de esferas duras [Batchelor, 1976].

$$\frac{1}{k_B T} \frac{d\Pi}{dn} = 1 + 8\phi \quad (5.44)$$

Combinando las ecuaciones (5.42) y (5.43) se deduce la relación (5.45) que permite obtener el coeficiente de difusión a partir de la presión osmótica.

$$D(\phi) = \frac{k(\phi)}{6\pi\eta a} \frac{d\Pi}{dn} \quad (5.45)$$

Teniendo en cuenta la expresión aproximada (5.44) se llega a la ecuación del coeficiente de difusión como función de la fracción de volumen y del coeficiente de difusión para sistemas muy diluidos, D_0 (Ec. 5.46).

$$D(\phi) = D_0 (1 + 1.45\phi + 9(\phi^2)) \quad (5.46)$$

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \quad (5.47)$$

Kops-Werkhoven obtiene para el coeficiente de segundo orden el valor -12 ± 5 [Kops-Werkhoven y Fijnaut, 1981], si bien para suspensiones suficientemente diluidas se han despreciado los términos cuadráticos de ϕ en la ecuación (5.46). En tales casos, los efectos de la interacción entre partículas sobre la velocidad de sedimentación y la presión osmótica prácticamente se cancelan, dando lugar a una dependencia relativamente débil con la concentración en la difusión, hecho que ha sido comprobado experimentalmente por Russel [Russel, 1981].

5.2.4. DINÁMICA DE SEDIMENTACIÓN

Cuando una suspensión no se halla en equilibrio, los flujos de sedimentación y de difusión no se compensan, se produce una variación continua en la concentración de partículas cuya variación temporal es igual a la desviación espacial del flujo resultante. Dicho flujo es la diferencia entre el flujo de sedimentación y el difusivo, según la segunda Ley de Fick.

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \nabla \left(\frac{k(\phi)}{6\pi\eta a} \left(\frac{d\Pi}{dn} \nabla n - n\vec{f} \right) \right) \quad (5.48)$$

siendo \vec{f} la fuerza neta de sedimentación que actúa sobre la partícula (Ec. 5.30) anteriormente introducida en el epígrafe 5.2.2.

$$\vec{f}_{\text{sed.}} = \frac{4}{3} \pi a^3 (\rho_p - \rho) \vec{g} \quad (5.30)$$

En el caso de partículas no esféricas las expresiones (5.40) y (5.44) son meras aproximaciones por lo que $k(\phi)$ y $d\Pi/dn$ deben ser determinadas experimentalmente.

Para conocer la dinámica del proceso de sedimentación en el sistema hay que aplicar la ecuación de la conservación de masa (Ec. 5.48) a la sedimentación de partículas de TiO_2 fuera del equilibrio. Para ello, hemos de hacer una serie de suposiciones:

- Aunque las partículas no son esféricas, suponemos que su forma se asemeja a una esfera.
- El recipiente empleado tiene dimensiones espaciales suficientemente grandes en comparación con los tamaños de partícula y con las distancias de separación entre las mismas. De este modo, se puede considerar que los efectos de frontera son despreciables, éstos han sido ampliamente estudiados por otros autores [Noetinger, 1989; Felderhof, 1988; Beenakker y Mazur, 1985 y 1985b].
- La interacción entre partículas se considera de tipo esferas duras (epígrafe 5.2.2).
- El tratamiento espacial del problema se reduce a una sola dimensión, la de caída de las partículas por la acción de la gravedad.

- Las variaciones temporales del coeficiente de difusión en condiciones de no-equilibrio serán las derivadas de la fluctuación de la fracción de volumen con el tiempo. Por tanto, se verifica: $D(\phi, t) \approx D(\phi)$.
- La fracción de volumen de partículas en suspensión es suficientemente baja como para aplicar la aproximación de sistemas diluidos de Batchelor: $\phi < 0.05$.

Bajo estas consideraciones el problema se reduce a resolver la ecuación (5.49) en términos de la densidad del número de partículas $n(x, t)$, teniendo en cuenta la relación entre ϕ y n , y considerando despreciables las contribuciones cuadráticas de la fracción de volumen.

$$\frac{1}{D_0} \frac{\partial n}{\partial t} = (1 + 1.45\phi) \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{4}{3} \pi a^3 (1.45 - 104.8\phi) \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right)^2 - (\rho_p - \rho) \frac{4}{3} \pi a^3 g (1 - 13.1\phi) \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right) \quad (5.49)$$

5.3. RESULTADOS

5.3.1. CÁLCULO DE PERFILES DE SEDIMENTACIÓN

La solución numérica de la ecuación (5.49) se obtiene con un algoritmo de diferencias finitas discretizado en el espacio y en el tiempo, teniendo en cuenta una población polidispersa de partículas.

Para cada partícula de tipo “k”, con un radio a_k , y una densidad de probabilidad g_k (Ec. 5.50) que cumpla la condición de normalidad (Ec. 5.51), se obtiene la distribución $n_k(x,t)$ como solución de la ecuación (5.49). Dicha solución se expresa como concentraciones de masa de TiO_2 (C) que varían en función del tiempo para una altura determinada, x , referida a la parte baja del recipiente (referencia $x=0$) donde se estudia la sedimentación (Ec. 5.52).

$$g_k = \frac{1}{\sqrt{2\pi\omega^2}} \exp\left(-\frac{(a_k - a)^2}{2\omega^2}\right) \quad (5.50)$$

siendo ω la amplitud de la campana de distribución de tamaños de partícula en torno a un diámetro promedio a .

$$\int_k g_k da_k = \sum_k g_k \Delta a_k = 1 \quad (5.51)$$

$$C(x,t) = \sum_k \rho_p \frac{4}{3} \pi a_k^3 n_k(x,t) g_k \Delta a_k \quad (5.52)$$

La solución se estudia para dos casos particulares. Cuando la suspensión es estable (a pH 4) los tamaños medios de partícula son de 340 nm por lo que el radio será de 170 nm, asumiendo que es esférica. Y para la situación de inestabilidad (a pH 7) el radio se estima que es de unos 1600 nm (aglomerado de partículas).

La concentración inicial en masa de TiO_2 por volumen de suspensión es de 200 mg/L. Entonces la masa de una partícula (m_i), el número de partículas por unidad de volumen (n_i) y la fracción de volumen inicial (ϕ_i) serán los siguientes.

$$a_1=170 \text{ nm} \rightarrow m_1 = 7.2 \cdot 10^{-14} \text{ g} \rightarrow n_1 = 2.8 \cdot 10^9 \text{ part./cm}^3 \rightarrow \phi_1 = 5.7 \cdot 10^{-5}$$

$$a_2=1600 \text{ nm} \rightarrow m_2 = 6.0 \cdot 10^{-11} \text{ g} \rightarrow n_2 = 3.3 \cdot 10^6 \text{ part./cm}^3 \rightarrow \phi_2 = 5.7 \cdot 10^{-5}$$

Obviamente el valor de la fracción de volumen empleado en nuestro estudio experimental es realmente pequeño si se compara con las suposiciones realizadas en la exposición del problema, por lo que no sólo es aceptable despreciar términos cuadráticos de ϕ sino también los lineales.

A medida que se produce la sedimentación del sistema, las partículas bajan a través del fluido a lo largo del recipiente con una cierta velocidad límite de sedimentación ($V_{0,i}$).

$$a_1=170 \text{ nm} \rightarrow V_{0,1} = 1.77 \cdot 10^{-7} \text{ m/s} = 0.06 \text{ cm/h}$$

$$a_2=1600 \text{ nm} \rightarrow V_{0,2} = 1.57 \cdot 10^{-5} \text{ m/s} = 5.67 \text{ cm/h}$$

Por tanto, si se considera un determinado volumen del recipiente (el dispositivo experimental tiene 1 m de altura y 3.2 cm de diámetro), a una altura y tiempo dados, en él entra una cierta cantidad de partículas (que sedimentan) procedente de su parte inmediatamente más alta. A su vez sale de la parte más baja del volumen otra cantidad de partículas a la misma velocidad de sedimentación. Puesto que la suspensión es homogénea y la velocidad de sedimentación es constante, entonces la concentración de partículas y la fracción de volumen permanecen constantes en dicho volumen durante la dinámica del proceso. De este modo, cualquier parte del recipiente y en cualquier instante puede considerarse como ocupada por una suspensión cuya fracción de volumen no varía salvo en los extremos del mismo. De hecho, en la parte más alta del mismo las partículas desaparecen y en la más baja se concentran a medida que transcurre el tiempo. Por lo tanto, la suposición de que la fracción de volumen es suficientemente pequeña como para despreciar sus correcciones puede perder validez en la parte baja del recipiente.

Sin embargo, experimentalmente se observa que cuando hay sedimentación al final del proceso todas las partículas se acumulan en los últimos centímetros de la parte inferior del depósito. Considerando los 100 cm de altura total que tiene, la fracción de volumen se concentra de 10 a 20 veces su valor, con lo cual ϕ sigue siendo lo suficientemente bajo como para utilizar la aproximación.

Según el comportamiento observado para las suspensiones a pH 4 y 7, hay una pérdida de masa de TiO_2 en la suspensión debida fundamentalmente a la sedimentación de las

partículas, pérdida de masa que se hace patente a pH 7 donde la sedimentación es muy rápida, pero no tanto a pH 4.

Si calculamos la disminución de la concentración de partículas (Ecs. 5.49 y 5.52) considerando que la suspensión es monodispersa, entonces la distribución de tamaños es una función delta de Dirac ($\omega=0$ en la Ec. 5.50). De esta forma, se obtienen los resultados de la figura 5.2, donde se ha representado el perfil de concentración de TiO_2 a una distancia de 90 cm desde el fondo del recipiente en función del tiempo, siendo 100 cm la altura del mismo.

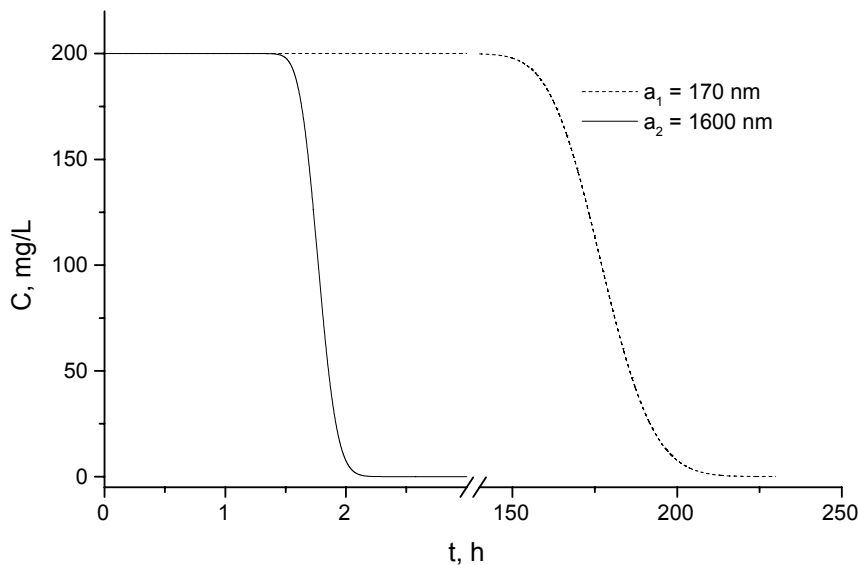


Figura 5.2. Concentración de TiO_2 frente al tiempo. $C_0 = 200$ mg/L, $x = 90$ cm, $a_1=170$ nm (línea discontinua), $a_2=1600$ nm (línea continua).

El modelo teórico predice que a 10 cm de la superficie del recipiente ambas suspensiones presentan concentraciones de partículas que inicialmente permanecen constantes y a partir de un cierto tiempo disminuyen. Para las partículas de mayor tamaño, transcurridas 1.3 horas el sistema empieza a perder concentración, mientras que para las más pequeñas disminuye su concentración a partir de 120 h. Transcurridas 2 horas en el primer caso y 200 horas en el segundo, la concentración de TiO_2 habrá disminuido hasta cero. Las velocidades a las que la concentración de partículas disminuye son también muy diferentes, según se muestra en la figura 5.3.

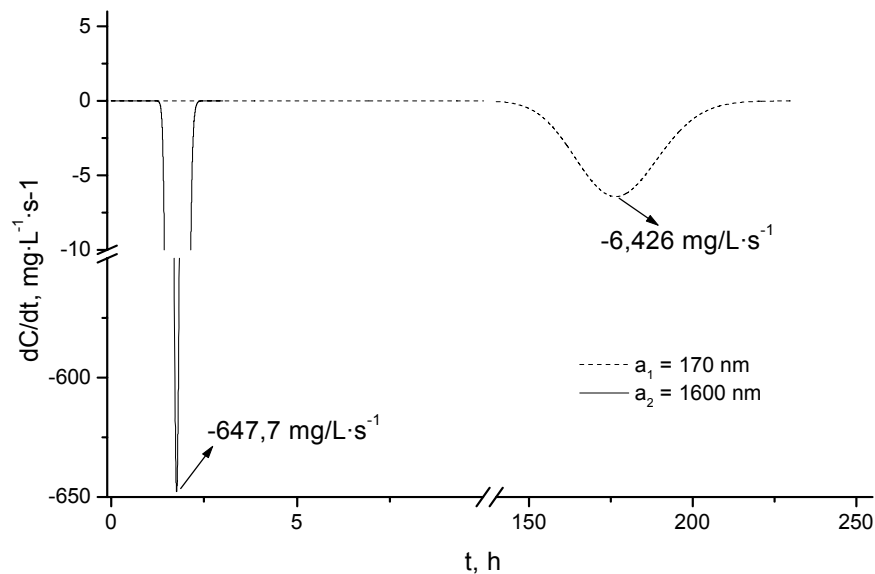


Figura 5.3. Derivada temporal de la concentración de TiO_2 . $C_0 = 200 \text{ mg/L}$, $x = 90 \text{ cm}$, $a_1 = 170 \text{ nm}$ (línea discontinua), $a_2 = 1600 \text{ nm}$ (línea continua).

La velocidad de disminución de la concentración del sistema al principio del proceso es cero ya que, a pesar de producirse sedimentación, el volumen de suspensión observado mantiene su concentración constante. Posteriormente la velocidad (en valor absoluto) aumenta hasta un valor máximo que tiene lugar cuando los flujos entrante y saliente en dicho volumen se descompensan y la cantidad de partículas baja hasta cero.

La velocidad máxima de caída de la concentración en el sistema de partículas de 1600 nm de radio es dos órdenes de magnitud superior a la de partículas de 170 nm, del mismo modo que las velocidades de sedimentación de dichas partículas, tal y como se indicó anteriormente.

Adicionalmente se han evaluado los efectos difusivo y de sedimentación por separado, encontrando que el fenómeno de tipo Browniano tiene una influencia despreciable sobre ambos tipos de partícula. Cabría esperar que esto ocurriese sobre todo para tamaños de partícula mayores, pero en este caso ocurre en ambos porque la densidad del TiO_2 es muy alta (3.5 g/cm^3) si se compara con la de otros sistemas de partículas Brownianas estudiadas en la bibliografía.

Por la aplicación que tiene la sedimentación a la separación y recuperación del catalizador al final de un proceso de tratamiento de aguas mediante fotocatalisis solar, tiene interés el estudio del sistema que mayor inestabilidad presenta. Esto ocurre cuando

la suspensión está a pH 7, donde el tamaño medio de partícula es mayor ($a=1600$ nm). Además, éstas serían las condiciones óptimas de vertido de un agua descontaminada, que deben realizarse a pH neutro. La figura 5.4 muestra el perfil de concentración frente a la altura para distintos instantes. Y la figura 5.5 representa la evolución temporal de la concentración a distintas alturas.

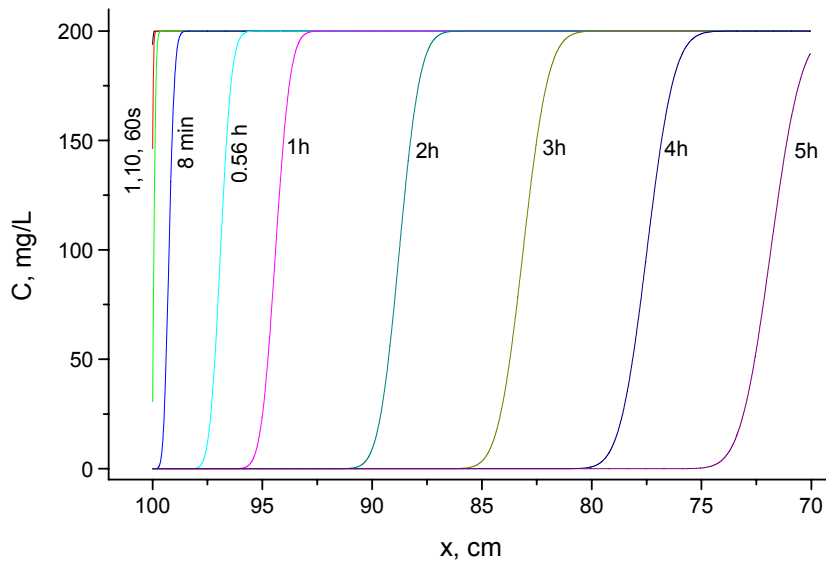


Figura 5.4. Concentración de TiO_2 (C) en función de la altura (x) a distintos tiempos. $C_0=200$ mg/L, $a=1600$ nm.

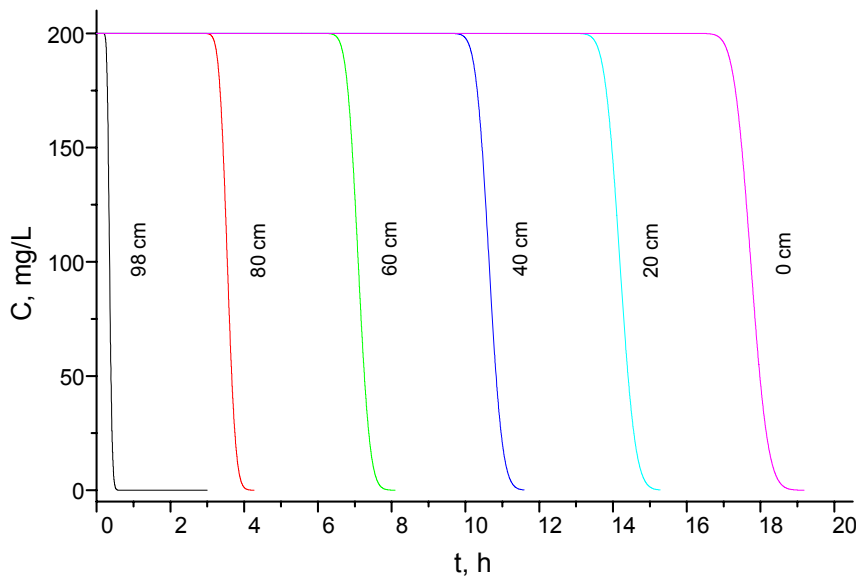


Figura 5.5. Concentración de TiO_2 (C) en función del tiempo a distintas alturas. $C_0=200$ mg/L, $a=1600$ nm.

Los resultados del cálculo de la concentración de TiO_2 en suspensión presentados hasta ahora consideran que las suspensiones están formadas por un colectivo de partículas del mismo tamaño. Sin embargo, sabemos que esta situación no se corresponde con la realidad siendo necesario tener en cuenta la distribución de probabilidad de tamaños existente en las suspensiones reales con las que se realiza el trabajo. Por ello, en los cálculos de concentración hay que considerar las ecuaciones (5.50), (5.51) y (5.52) para tratar de un modo más correcto las soluciones de la ecuación (5.49).

Para demostrar que la condición de polidispersidad tiene un efecto considerable, veamos los resultados de cálculo del perfil de concentración con el tiempo a alturas de recipiente distintas, 98 cm (Fig. 5.6) y de 98 a 90 cm (Fig. 5.7). En la figura 5.6 se presenta el efecto que tiene la variación de la anchura de la distribución (ω) sobre el perfil. Cuanto mayor es la anchura de la campana de distribución de tamaños, más rápido decae la concentración de partículas debido a la existencia en la población de partículas de gran tamaño (superior al tamaño medio) cuyo efecto domina sobre las partículas más pequeñas. De hecho, entre los dos casos extremos evaluados, distribución monodispersa y polidispersa con $\omega^2 = 5 \cdot 10^{-13}$, existen diferencias de varios minutos para que se produzca la misma disminución de la concentración.

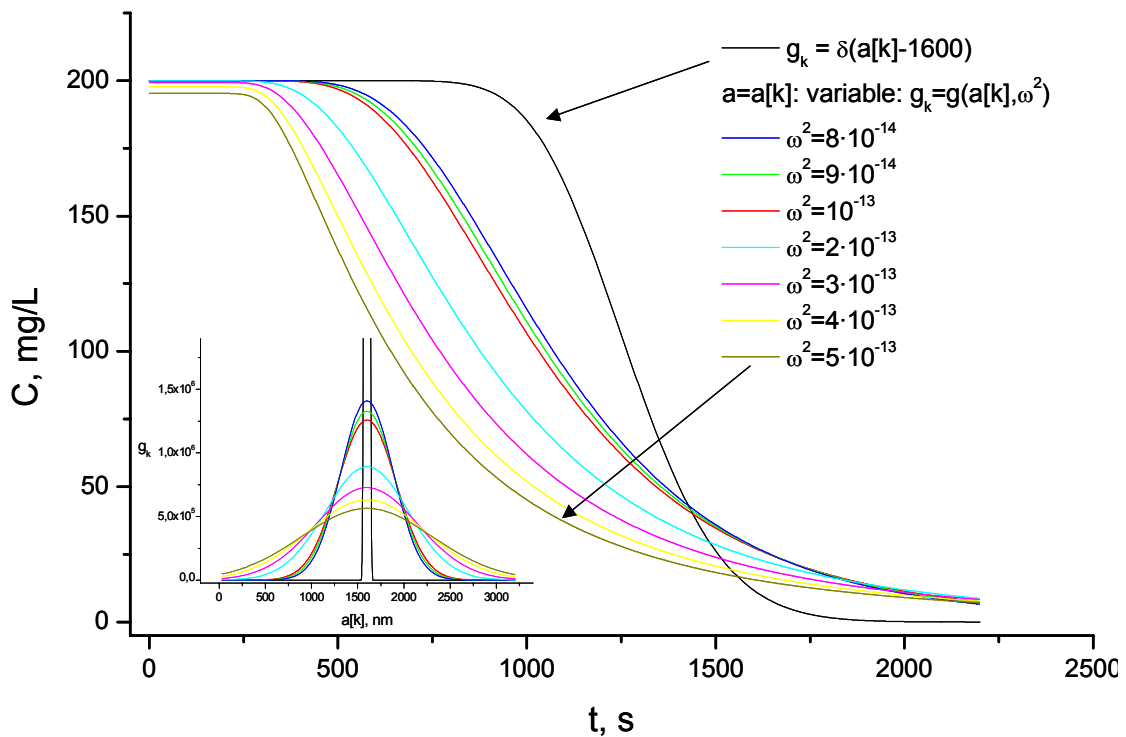


Figura 5.6. Concentración de TiO_2 frente al tiempo y a 98 cm de altura. $C_0=200$ mg/L, $a=1600$ nm, $\omega^2=8 \cdot 10^{-14}$, $9 \cdot 10^{-14}$, 10^{-13} , $2 \cdot 10^{-13}$, $3 \cdot 10^{-13}$, $4 \cdot 10^{-13}$, $5 \cdot 10^{-13}$.

En la figura 5.7 se analizan dos valores de ω^2 (10^{-13} y $5 \cdot 10^{-13}$) que son valores típicos obtenidos durante las medidas de distribución de tamaños en condiciones de agregación con pH7 y $a \approx 1600$ nm y para alturas de sedimentación diferentes.

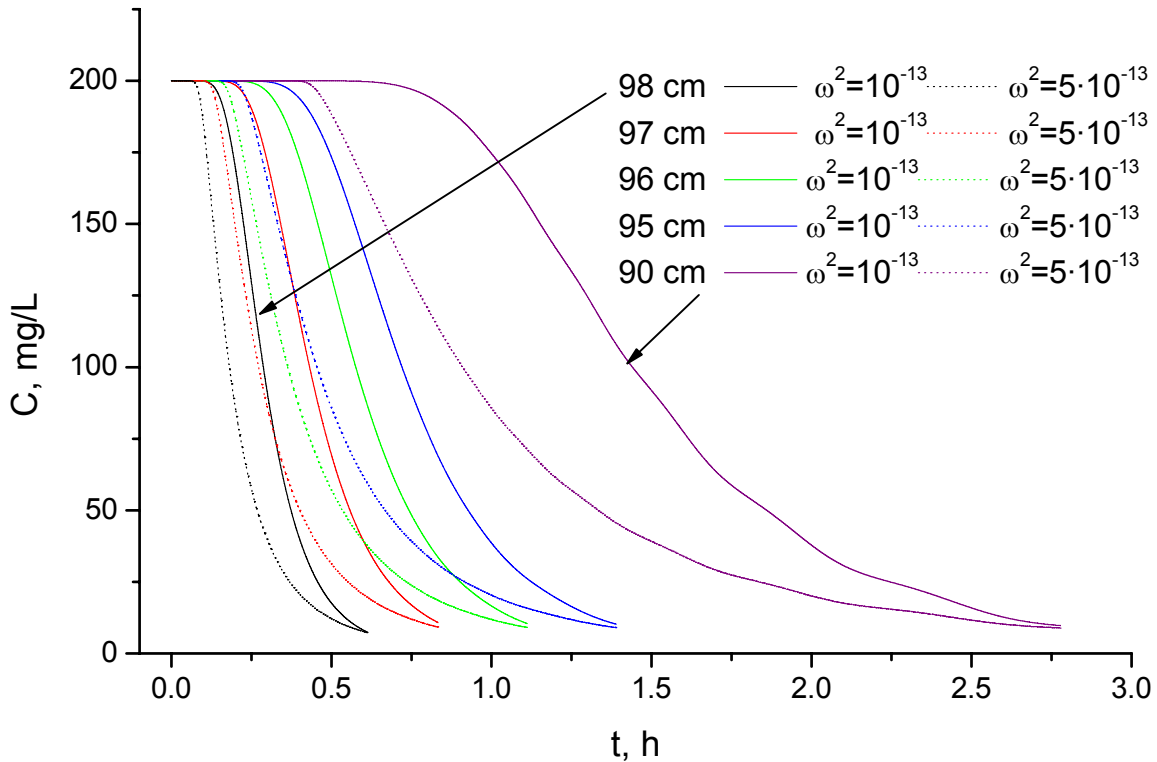


Figura 5.7. Concentración de TiO_2 frente al tiempo y a $x=98, 97, 96, 95$ y 90 cm de altura. $C_0=200$ mg/L, $a=1600$ nm, $\omega^2=10^{-13}, 5 \cdot 10^{-13}$.

El caso de suspensiones estables de tamaños de partícula pequeños (alrededor de 340 nm) ofrece funciones de distribución de probabilidad cuya anchura se corresponde con un valor de ω^2 del orden de 10^{-15} , por lo que las funciones de probabilidad se asemejan mucho a una función delta de Dirac. Por tanto, las correcciones introducidas al promediar con la función g_k son despreciables en este caso.

5.3.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

Como la estabilidad de las suspensiones de TiO_2 depende del pH; se planteó realizar una serie de experiencias que simularan un proceso de sedimentación, similares a las que se llevarían a cabo en un futuro en la planta piloto de la PSA.

Se trata de utilizar un conjunto de suspensiones de TiO_2 , que presenten un comportamiento estable durante un intervalo temporal suficientemente amplio, al menos 24 horas. En nuestro caso particular se elige que tengan pH 2 y una concentración iónica (NaCl) de 10 y 15 mM. Se les añade las concentraciones mínimas y necesarias de NaOH para alcanzar pH 7. Debido a la carga nula superficial de las partículas a pH 7, se debe encontrar que la suspensión pierde su estabilidad.

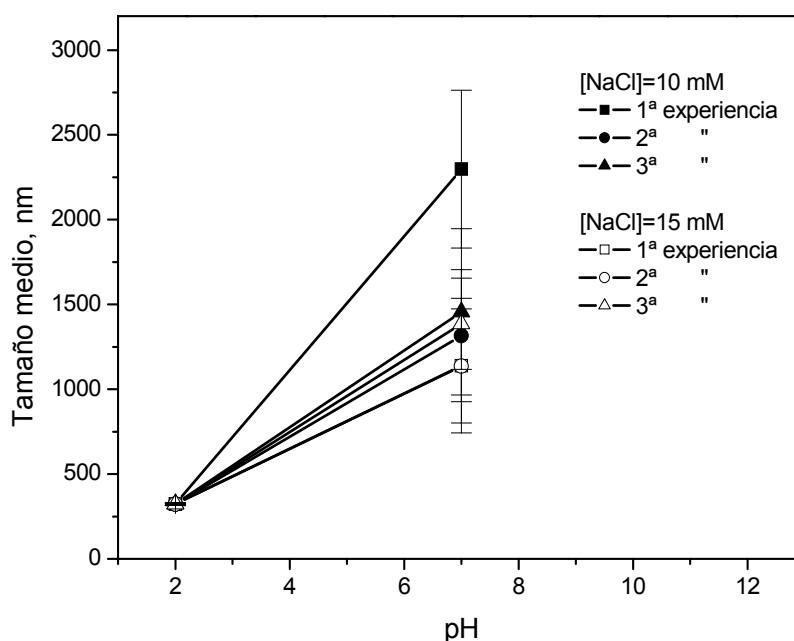


Figura 5.8. Tamaños medios de partícula durante seis experimentos de desestabilización: $pH_i = 2$, $pH_f = 7$, $C = 200 \text{ mg/L}$, $[\text{NaCl}] = 10$ y 15 mM .

En efecto, en la gráfica 5.8 encontramos el resultado de una serie de experiencias que se realizaron según se ha descrito. Para asegurar la reproducibilidad de las mismas, se hicieron tres experimentos de este tipo con 10 mM, y otros tres con 15 mM de NaCl . Previamente se ha comprobado que las suspensiones de partida eran estables, antes de llevarlas hasta pH 7, ya que sus tamaños habían permanecido constantes durante una

semana, con un valor promedio de unos (340 ± 30) nm. Finalmente, se encuentra que al llegar a pH 7, en cuestión de pocos minutos, los tamaños de partícula han alcanzado varias micras. Las partículas que aún quedan en suspensión dan tamaños muy superiores a los iniciales, mientras que el resto del contenido sólido de la suspensión está visiblemente agregado y sedimentado.

Utilizando la recta de calibrado obtenida para la concentración de partículas frente a absorbancia a 800 nm (epígrafe 2.5.1, capítulo 2) se puede determinar la velocidad con que sedimenta una serie de suspensiones de TiO_2 . A continuación veremos el comportamiento durante la sedimentación que describe nuestro sistema, en relación con la altura a la que se encuentran las partículas. Para dar explicación a los resultados obtenidos, se establecerá una relación entre las medidas de tamaño medio de partícula y las de extinción de luz. Y finalmente, se tratará de comprobar si existe una buena correlación entre los cálculos teóricos presentados en el epígrafe anterior y los resultados aquí presentados. El dispositivo experimental que se utilizó para estudiar los fenómenos de sedimentación así como la manera de proceder con las muestras han sido descritos en el capítulo 2, epígrafe 2.5.3.

La recta de calibrado establece la relación lineal entre la absorbancia, o luz extinguida al atravesar cada muestra, y la concentración de partículas que contiene la muestra. Sin embargo, cuando tiene lugar el proceso de agregación, los diámetros de las partículas crecen y la concentración disminuye. La luz absorbida por la muestra crece al aumentar el tamaño medio de los agregados; pero, por otro lado, decrece al disminuir el número de agregados por unidad de volumen. Así que existe un fenómeno que produce dos efectos contrarios en las medidas de absorbancia.

Por estos motivos, no se ha utilizado sistemáticamente la recta de calibrado para estimar concentraciones de partículas en los experimentos de sedimentación. Puesto que el tamaño de las mismas varía y el calibrado pierde validez. En este trabajo, se emplean las medidas de absorbancia (Abs.) como parámetro orientativo y complementario al de tamaños de agregado. Si la extinción relativa de luz disminuye considerablemente quiere decir que el sistema se está agregando y que el gran tamaño de los agregados hace que éstos sedimenten en el fondo del recipiente.

Las figuras 5.9, 5.10 y 5.11 muestran los resultados obtenidos para tres condiciones diferentes de estabilidad coloidal del sistema, comprobada mediante las medidas de tamaño medio durante largos periodos de tiempo (Fig. 4.9, capítulo 4). Se trata de una concentración de 200 mg-TiO₂/L a pH 5.5 en presencia de tres concentraciones de NaCl diferentes: 10⁻⁶, 5·10⁻⁴ y 10⁻² M. Se observa que a medida que crece la concentración de NaCl, los tiempos de sedimentación disminuyen. El caso de 10⁻⁶ M presenta valores de absorbancia prácticamente constantes a lo largo del tiempo evaluado (24 horas) en todas las alturas, y empiezan a disminuir en la altura más elevada (80 cm) a partir de un cierto tiempo. Este comportamiento concuerda cualitativamente con el perfil calculado teóricamente en el epígrafe anterior (Fig. 5.2).

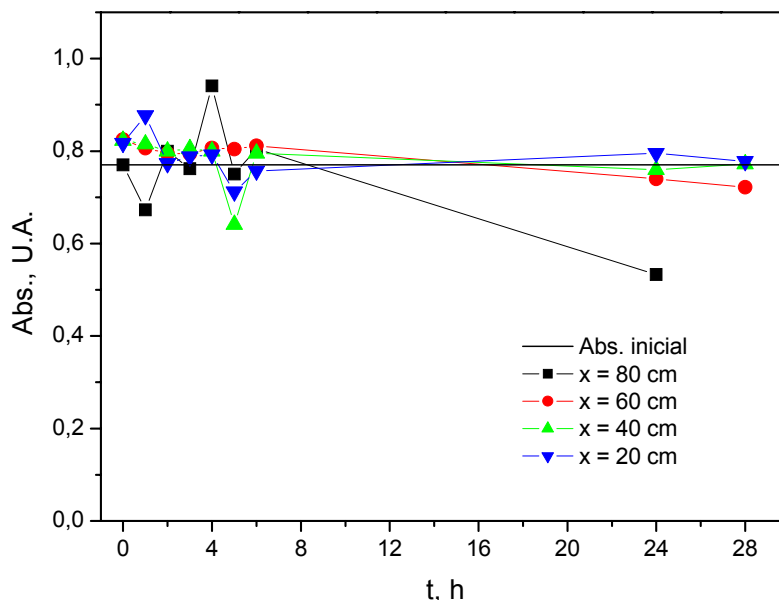


Figura 5.9. Absorbancia frente al tiempo a distintas alturas. $C=200$ mg/L, $pH = 5.5$, $[NaCl]=10^{-6}$ M.

Progresivamente, las suspensiones a pH 5.5 pierden estabilidad a medida que aumenta la concentración de electrolito (Fig. 4.9, capítulo 4), debido a ello la sedimentación observada a 5·10⁻⁴ (Fig. 5.10) y 10⁻² M (Fig. 5.11) es más rápida. El caso extremo de 10⁻² M, como era de esperar, en menos de media hora se acusa el fenómeno de sedimentación de los agregados de TiO₂. En efecto, las gráficas de tamaño en las condiciones de pH = 5.5 y 10⁻² M de NaCl presentan tamaños medios de partícula tan grandes -comparados con los de la suspensión estable- que claramente se trata de un fenómeno de agregación (Fig. 4.9, capítulo 4).

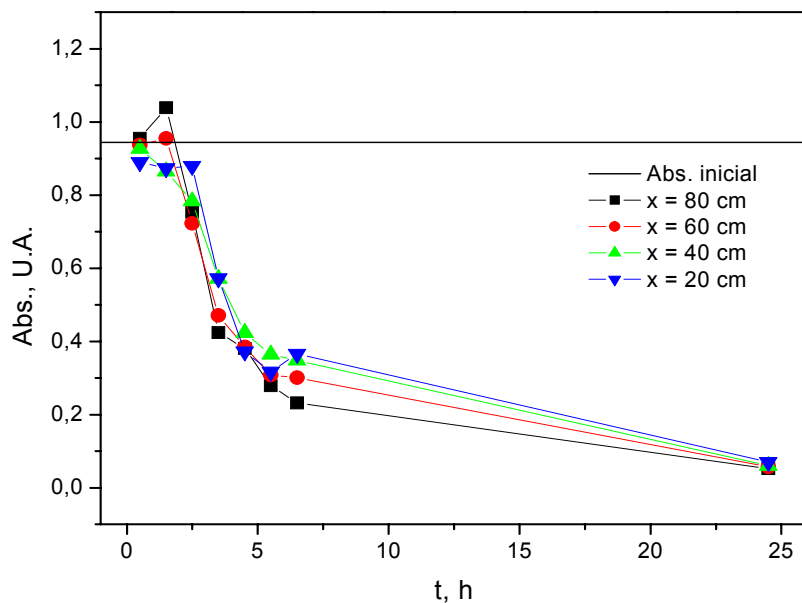


Figura 5.10. Absorbancia frente al tiempo a distintas alturas. $C=200$ mg/L, $pH = 5.5$, $[NaCl]=5 \cdot 10^{-4}$ M.

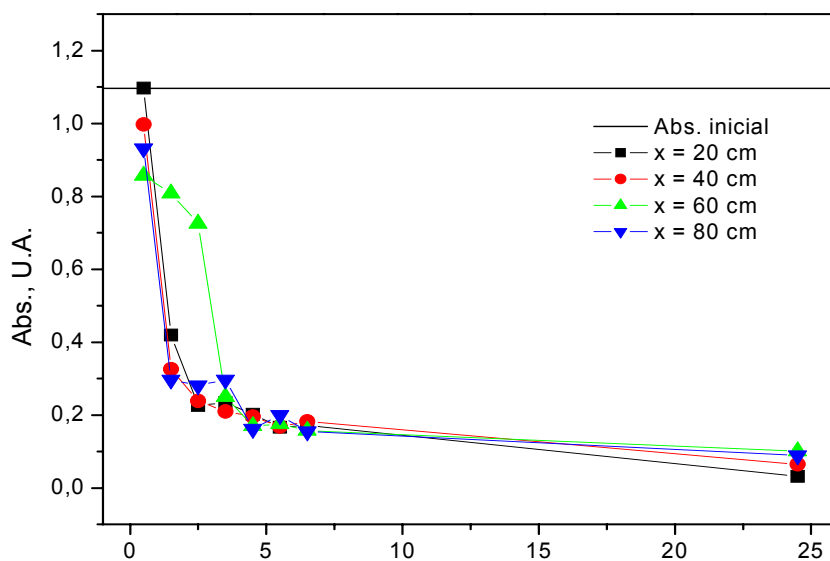


Figura 5.11. Absorbancia frente al tiempo a distintas alturas. $C=200$ mg/L, $pH = 5.5$, $[NaCl]=10^{-2}$ M.

Cuando las partículas adquieren más carga superficial, debido al pH del medio, es de esperar que el sistema tenga mayor estabilidad, lo que se traduce en tiempos de sedimentación más largos en relación con el caso de pH cercano a 7, que es el PZC de las partículas. Este es comportamiento observado en nuestras suspensiones al realizar los mismos experimentos de sedimentación a pH 4 (Fig. 5.12, 5.13 y 5.14).

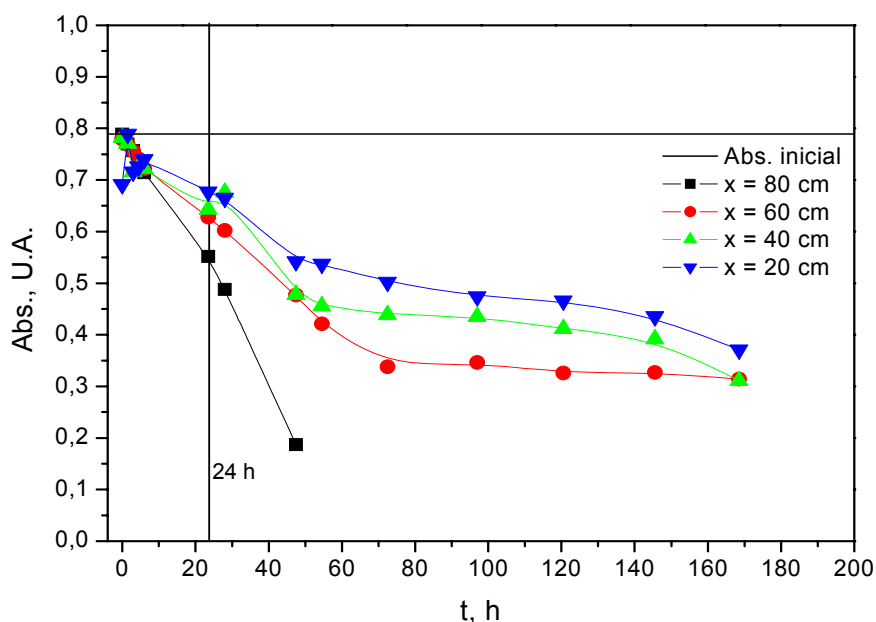


Figura 5.12. Absorbancia frente al tiempo a distintas alturas. $C=200$ mg/L, $pH = 4$, $[NaCl]=10^{-6}$ M

En la figura 5.12 aparece la evolución temporal de la absorbancia en presencia de 10^{-6} M de NaCl a pH 4. Si se compara el comportamiento de esta gráfica con el del sistema a la misma concentración de electrolito y pH 5.5 (Fig. 5.9), se observa una gran diferencia en el tiempo de sedimentación de ambos casos. El mismo comportamiento se observa si se comparan los resultados de las gráficas 5.10 y 5.13, o los de las figuras 5.11 y 5.14. Para observarlo mejor, se han marcado las figuras 5.12, 5.13 y 5.14 con una línea vertical a un tiempo de 24 horas.

Efectivamente, el trabajo de caracterización coloidal del sistema llevado a cabo en el capítulo 4 muestra que a pH 4 los tamaños medios de las partículas son inferiores a los obtenidos a pH 5.5 y se mantienen durante mayor tiempo prácticamente invariables en el tiempo. Por ello, la sedimentación a pH 4 es más lenta. El efecto de la concentración de iones sobre la sedimentación del sistema a pH 5.5 y pH 4 es perfectamente coherente con los resultados de tamaño medio (Fig. 4.9 y Fig. 4.10 del capítulo 4). Dichos resultados indican que las suspensiones pierden estabilidad a una concentración de NaCl 10^{-3} M y 10^{-2} M respectivamente.

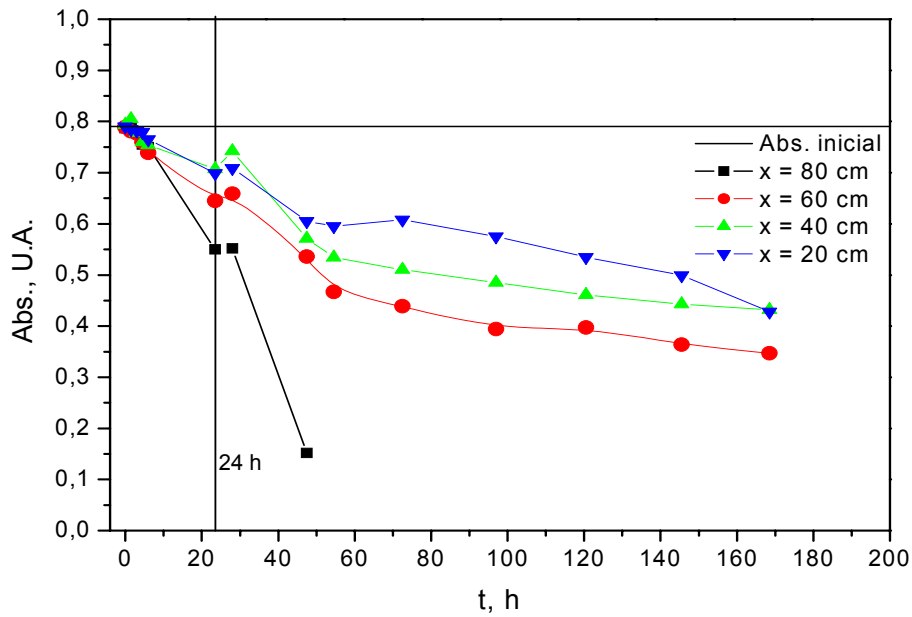


Figura 5.13. Absorbancia frente al tiempo a distintas alturas. $C=200$ mg/L, $pH = 4$, $[NaCl]=5 \cdot 10^{-4}$ M.

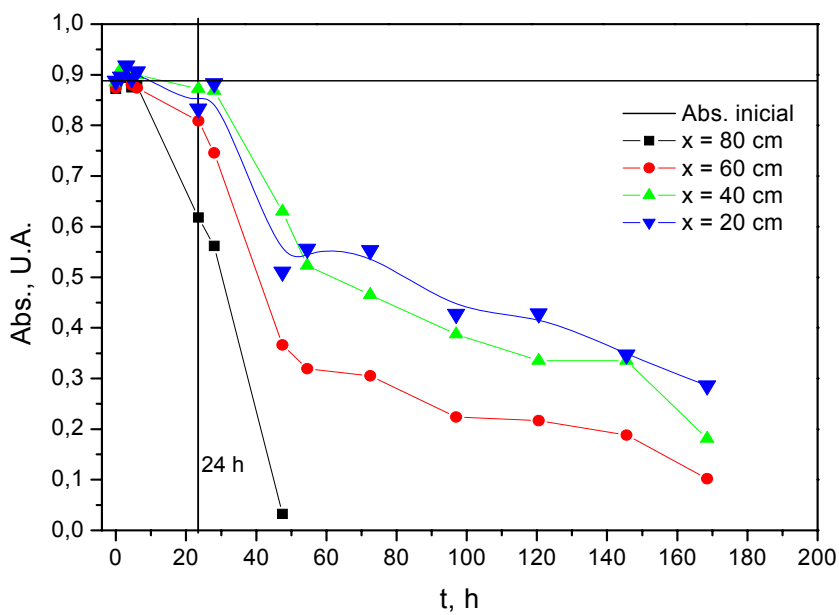


Figura 5.14. Absorbancia frente al tiempo a distintas alturas. $C=200$ mg/L, $pH = 4$, $[NaCl]=10^{-2}$ M.

La figura 5.15 representa el experimento de sedimentación llevado a cabo en el PZC del sistema. Claramente, la sedimentación se da muy rápidamente en comparación con otros pHs como 5.5 y 4 (Fig. 5.9 y 5.12, respectivamente).

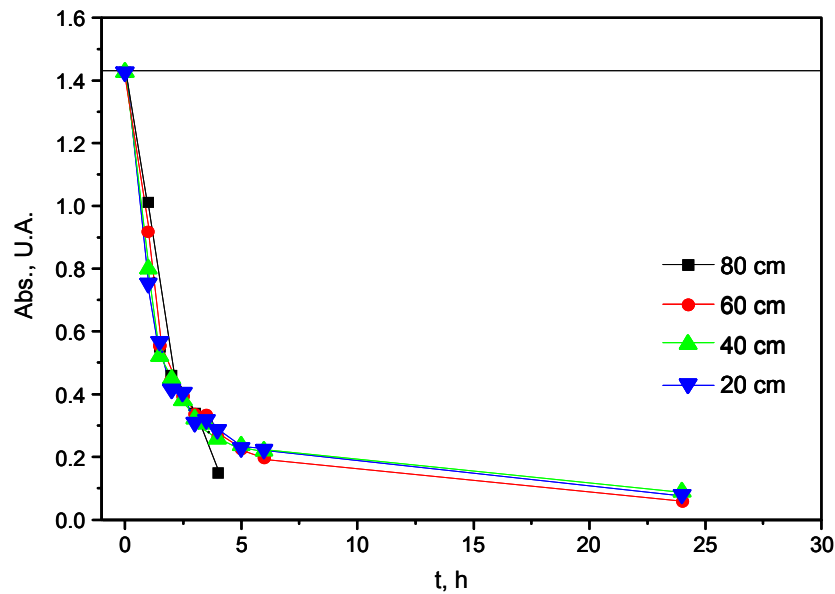


Figura 5.15. Absorbancia frente al tiempo a distintas alturas. $C=200$ mg/L, $pH = 7$.

Anteriormente se presentó un experimento de sedimentación en el que las medidas de tamaño iban indicando el estado de agregación de las muestras (Fig. 5.8). A pH 7 los tamaños medios de los agregados que se formaban eran muy grandes comparados con los de las partículas en condiciones de estabilidad. La figura 5.15 corrobora este resultado dando además una idea del tiempo necesario que debe transcurrir para provocar la sedimentación rápida del sólido.

Relación entre perfil de sedimentación y tamaño medio de partícula

Para ver el paralelismo existente entre el perfil de sedimentación y la estabilidad de las partículas, se realizaron experimentos de sedimentación con distintos valores de pH (2, 4, 5.5, 7 y 10). La toma de muestras a una altura de 60 cm fue acompañada de medidas de absorbancia a 800 nm (Fig. 5.16) y de medidas de tamaño medio de partícula (Fig. 5.17). Para que la comparación de resultados sea posible hemos presentado los datos de absorbancia a 800 nm (Abs.) en relación con su valor en el instante inicial (Abs.₀). A este parámetro lo denominamos absorbancia relativa: $Abs./Abs._0$ [Fernández-Ibáñez y col., 2003]. En este caso, se elige una altura de evaluación de 60 cm porque se corresponde con la referencia espacial del dispositivo que menos se ve afectada por los efectos de frontera (extremos superior e inferior del recipiente). Estos resultados se han obtenido a partir de suspensiones que contienen la concentración de iones necesaria para obtener un pH determinado, mediante adición de HCl o NaOH dependiendo del pH .

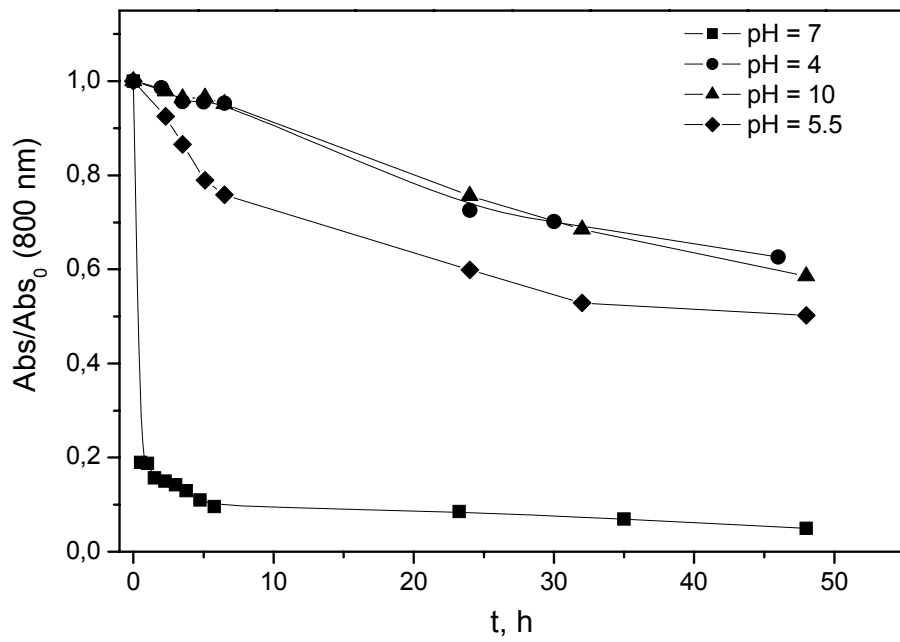


Figura 5.16. Absorbancia relativa frente al tiempo durante la sedimentación. $C_0=200\text{mg/L}$, $x = 60 \text{ cm}$, $\text{pH} = 4, 5.5, 7 \text{ y } 10$.

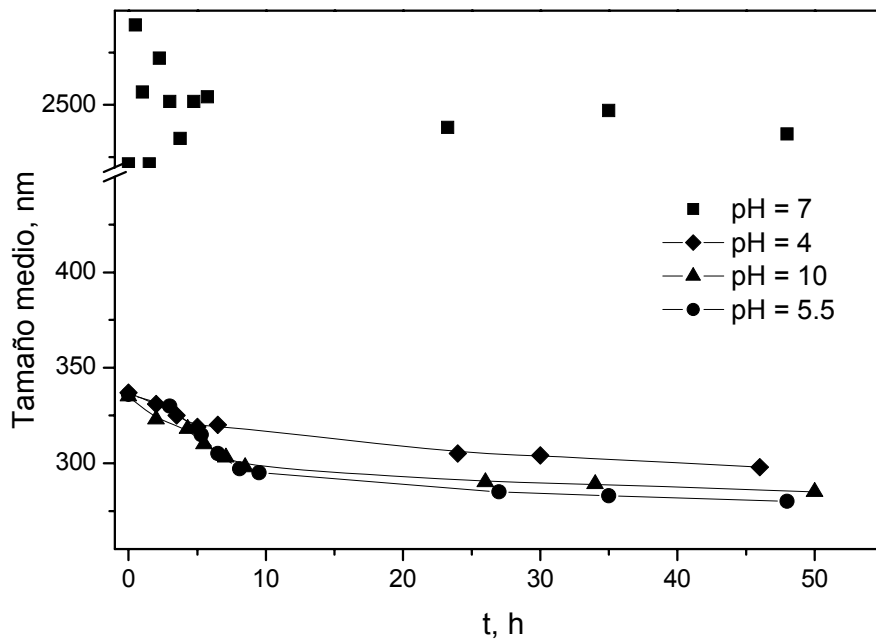


Figura 5.17. Tamaño medio de partícula frente al tiempo durante la sedimentación. $C_0=200\text{mg/L}$, $x = 60 \text{ cm}$, $\text{pH} = 4, 5.5, 7 \text{ y } 10$.

El tamaño medio de partícula a pH 7 muestra una clara agregación durante todo el experimento y por tanto una sedimentación rápida. Por otro lado, en condiciones de estabilidad (pH 4, 5 y 10), el tamaño medio de partícula es de unos 330 nm y permanece casi constante a través del tiempo, aunque en la gráfica aparece un descenso de tamaño por la sedimentación que tiene lugar. A tales valores de pH las pequeñas diferencias entre los perfiles de sedimentación son consistentes con los resultados de las medidas de tamaño (Fig. 5.17).

Es interesante señalar cómo la evolución de la absorbancia y el tamaño medio de partícula frente al tiempo de almacenamiento presentan comportamientos equivalentes a pH 4 y 10. Estos resultados no sorprenden debido a que, según las medidas de movilidad electrocinética (Fig. 4.5, capítulo 4), el sistema se comporta de la misma manera a ambos pHs desde el punto de vista electrocinético (pero con carga opuesta) y de estabilidad coloidal.

En la figura 5.18 se presentan los resultados de absorbancia relativa durante un experimento de sedimentación a pH 4 medido a 60 cm de altura y a distintas concentraciones de electrolito, junto con los datos de tamaño medio de las partículas frente a la concentración iónica.

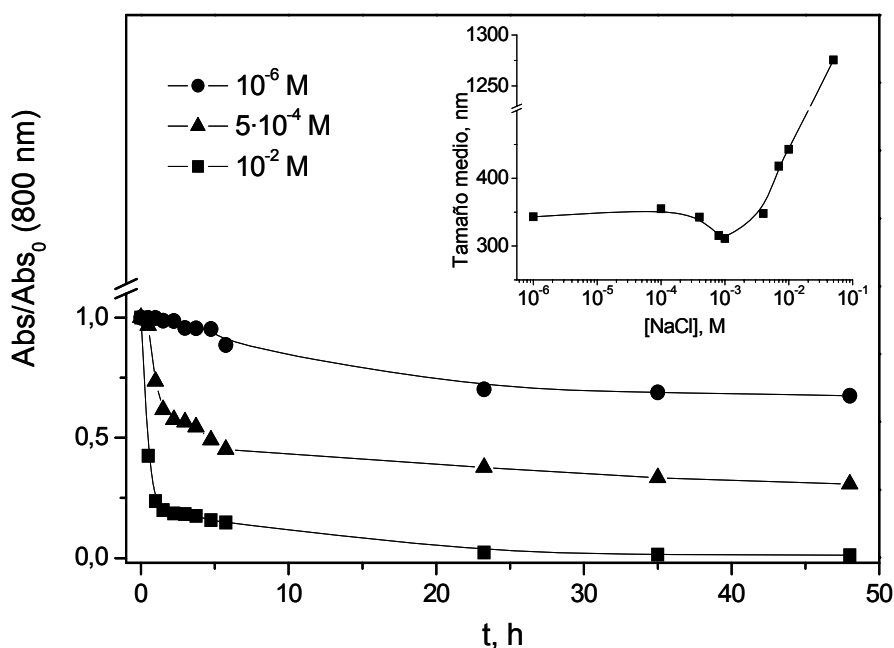


Figura 5.18. Absorbancia relativa frente al tiempo durante la sedimentación. $C_0=200\text{mg/L}$, $x = 60$ cm, $\text{pH} = 4$, $[\text{NaCl}] = 10^{-2}$, $5 \cdot 10^{-4}$ y 10^{-6} M. Gráfica interior: Tamaño medio de partícula como función de $[\text{NaCl}]$.

Comparación entre perfiles de sedimentación teórico y experimental

Los perfiles de sedimentación obtenidos según los cálculos del epígrafe 5.3.1 predicen que las partículas de 170 nm de radio a una altura de 10 cm sedimentan de modo que la concentración cae a cero tras unas 200 horas, mientras que las de 3200 nm lo hacen a las 2 horas (Fig 5.2). Los resultados experimentales corroboran esta predicción al menos en el orden de magnitud del tiempo de sedimentación. En todo caso, para partículas pequeñas, la comparación con la predicción teórica sólo da una aproximación de lo que ocurre experimentalmente (Fig. 5.12). Probablemente, en el caso de una suspensión de partículas pequeñas a pH 4, el efecto de la carga superficial de las partículas no sea en absoluto despreciable. Por tanto, la aproximación realizada en el epígrafe 5.2.2, sobre el potencial de interacción repulsiva de largo alcance, puede no ser válida. Si se tuviese en cuenta, las ecuaciones anteriores podrían predecir una estabilidad aún mayor provocada por la repulsión de acuerdo con lo observado experimentalmente.

Sin embargo, en las condiciones para las que la sedimentación es más evidente (pH 7), teniendo en cuenta las correcciones de la función de distribución de tamaños de partícula (Fig. 5.6), se observa una mejor correlación entre la predicción teórica y los resultados experimentales. De hecho, a continuación se expone una comparación entre los cálculos y las medidas durante un experimento de sedimentación de la suspensión en esas circunstancias.

Los cálculos realizados para la evolución temporal de la concentración en un sistema de partículas a pH 7 ($a=1600$ nm), a una altura de 10 cm, cuyos tamaños obedecen a una distribución de probabilidad que se ajusta a una gaussiana de anchura $\omega^2=5\cdot 10^{-13}$ (Fig. 5.7) y los resultados experimentales de absorbancia a la misma altura se encuentran en la figura 5.19. Para obtener los valores experimentales de concentración de TiO_2 se ha utilizado la recta de calibrado de concentración de TiO_2 frente a Absorbancia a 800 nm (epígrafe 2.5.1, capítulo 2).

Según Degiorgio, las partículas que presentan una carga eléctrica superficial se comportan como esferas duras bajo la adición de una apropiada cantidad de electrolito [Degiorgio y *col.*, 1991]. Por lo tanto, los perfiles de sedimentación obtenidos cuando se produce un apantallamiento de carga superficial suficientemente elevado permiten comprobar las predicciones de las ecuaciones de estado teniendo en cuenta la interacción de tipo esferas duras. Este comportamiento puede comprobarse con los

resultados experimentales aquí presentados. Por ejemplo, consideremos el caso de nuestra suspensión de TiO_2 con una concentración inicial de 200 mg/L a pH 5.5 y con una concentración 0.01M de NaCl (Fig. 5.11). En cuestión de dos horas, los valores iniciales de absorbancia de 1.1 U.A. decaen hasta 0.2 U.A., resultado muy parecido al encontrado para la sedimentación a pH 7 (Fig. 5.15). Sin embargo, las partículas a pH 4 presentan cargas superficiales más altas y por tanto su apantallamiento con la misma concentración de electrolito, 0.01 M, es menor por lo que se observan unos resultados de perfil de sedimentación (Fig. 5.14) que decaen con una velocidad mucho menor que a pH 5.5.

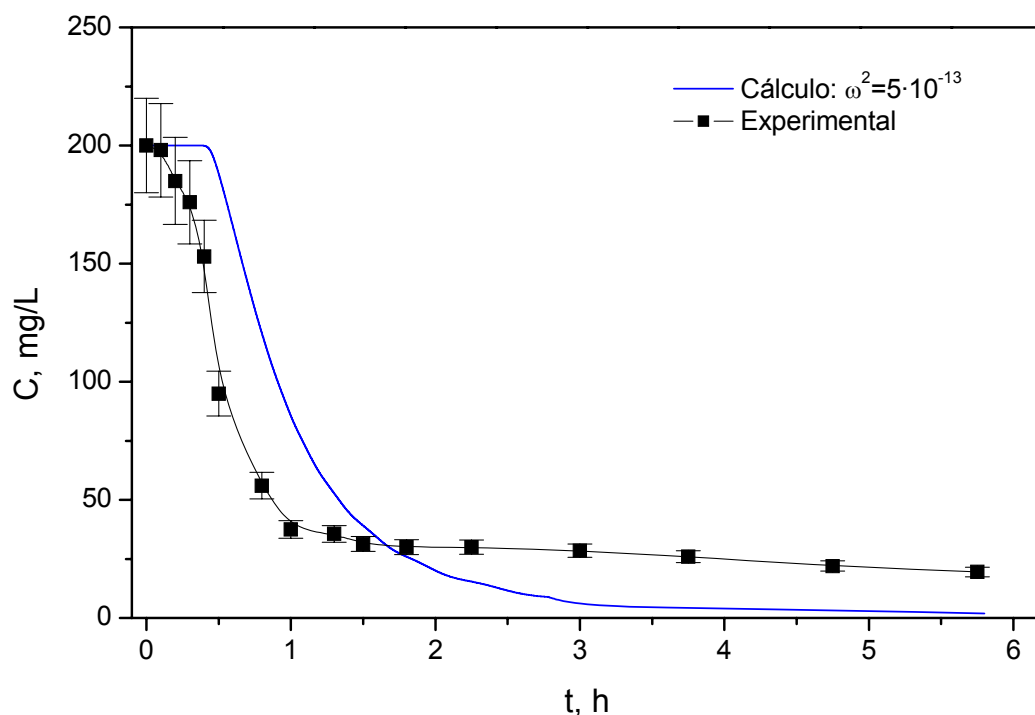


Figura 5.19. Perfil de concentración frente al tiempo a 10 cm de altura. $C_0 = 200$ mg/L, pH= 7. Resultados experimentales (puntos), cálculo teórico (línea).

Relación entre barrera de potencial y velocidad de sedimentación

Como la barrera repulsiva del potencial total de interacción es un indicador de cuánto pueden acercarse las partículas entre sí, dicha barrera puede considerarse como una medida de la estabilidad de la suspensión [Hunter, 1993; Israelachvili, 1992]. Por ello, a continuación se comparan la barrera repulsiva de nuestro sistema, calculada en el capítulo 4 (epígrafe 4.4.2), con las velocidades de sedimentación.

La velocidad de sedimentación la calculan otros autores en sistemas muy concentrados [Gustafsson y col., 2003], a partir de la atenuación de rayos X, como la velocidad para la

cual la distancia entre el borde de la suspensión y el sobrenadante va disminuyendo. En nuestro sistema, que es muy diluido en comparación con los trabajos encontrados en la literatura sobre sedimentación, es imposible detectar esas diferencias con claridad. De este modo, es necesario utilizar las medidas realizadas de absorbancia [Schwarz y col., 2000]. La medida de concentración de partículas frente al tiempo podría arrojar resultados poco válidos, al no ser una medida directa sino derivada del calibrado Absorbancia-Concentración. Por tanto, en la siguiente evaluación se utilizará la derivada temporal de la absorbancia, fuera del equilibrio y a 80 cm de altura, a partir de los resultados experimentales (Fig. 5.9 - 5.15). Esta magnitud es análoga a la velocidad de sedimentación y resulta útil para su comparación con la barrera de potencial.

La figura 5.20 muestra la derivada temporal de la absorbancia como función de la variación de la barrera de potencial inducida por la adición de distintas concentraciones de electrolito (NaCl), a pH 4 y pH 5.5.

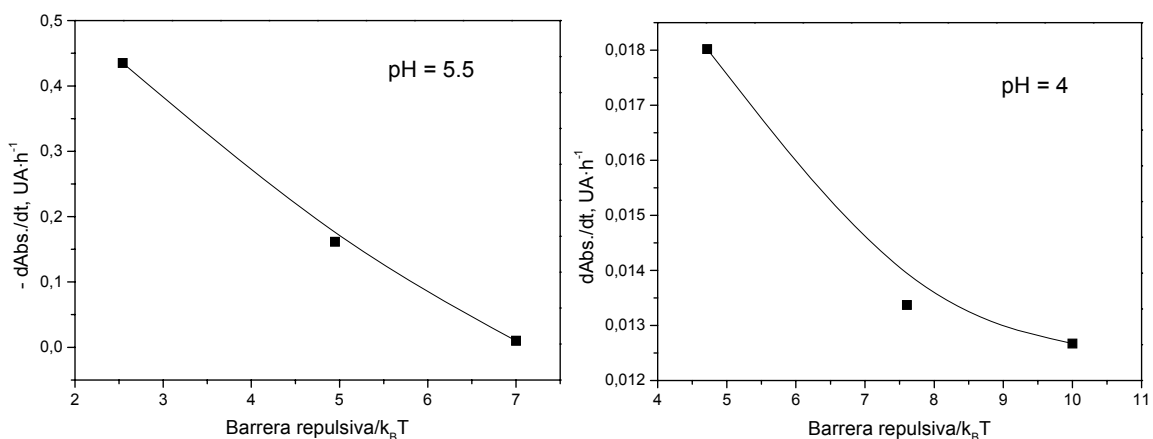


Figura 5.20. Derivada de absorbancia (800 nm) frente a la barrera de potencial. $C_0 = 200\ mg/L$, $pH=5.5$ (izda) y $pH=4$ (dcha.).

En ambos casos, a medida que la barrera se acerca a cero las interacciones repulsivas entre partículas se van haciendo inferiores. De este modo, la atracción entre ellas va siendo mayor hasta que se produce una agregación que provoca velocidades de sedimentación más altas. Inversamente, la velocidad de sedimentación disminuye cuando la barrera de potencial crece. El decrecimiento de la velocidad de sedimentación (derivada temporal de la absorbancia) tiene un comportamiento casi lineal como han observado otros autores también con TiO_2 [Gustafsson y col., 2003]. A barreras de potencial más altas es de esperar que la velocidad de sedimentación se estabilice,

aunque esto también depende de la concentración inicial de sólido [Colic y col., 1998; Font y col., 1999; Guo y Lewis, 2000] y de la altura inicial de la suspensión [Michaels y Bolger, 1962].

5.3.3. APLICACIÓN A UNA PLANTA PILOTO DE SEDIMENTACIÓN

La caracterización presentada sobre la sedimentación así como las propiedades coloidales de las suspensiones de TiO_2 estudiadas en el capítulo anterior pueden tener aplicación en la mejora de la sedimentación rápida del TiO_2 [Fernández-Ibáñez y col., 2003]. Esto es fundamental en el uso de este óxido como fotocatalizador. Watts y col. llevaron a cabo un primer intento de sedimentación y reuso en aplicaciones fotocatalíticas [Watts y col., 1995]. Trabajaron con un sistema experimental de TiO_2 distinto al nuestro (Aldrich), intentando aumentar las velocidades de sedimentación a valores de pH muy ácidos (en torno a 2) mediante un mecanismo de neutralización de la carga. Pero para ello tuvieron que añadir además sales metálicas (sulfato ferroso, cloruro férrico y sulfato de aluminio) como agentes coagulantes.

Todos los resultados referentes a sedimentación presentados hasta ahora se han obtenido a escala de laboratorio con el dispositivo experimental y metodología descritos en el capítulo 2 (epígrafe 2.5.3). Pero dada la aplicación que se espera obtener de los mismos, se han realizado otros experimentos de sedimentación a escala piloto para implementar los resultados en aplicaciones reales (epígrafe 2.4.5).

Existen dos alternativas de tratamiento de las suspensiones para provocar una agregación de partículas y su sedimentación rápida que son: modificar el pH de la suspensión hasta alcanzar su punto isoeléctrico o añadir suficiente electrolito. La primera opción es la elegida para realizar este trabajo debido a que se trata de la más adecuada para los procesos de tratamiento de aguas. La segunda da lugar a un agua con alto contenido en sales y es mucho más cara que la primera. Además, tras las reacciones fotocatalíticas, el agua final que queda en suspensión con el TiO_2 suele presentar un pH bastante bajo (pH~2). Por ello, es más adecuado neutralizar el pH de este agua que añadirle sales y así verter al medio ambiente a pH neutro. Este trabajo está en consonancia con el de Fernández-Nieves y col. que, ante la sedimentación de TiO_2 , muestran la importancia de la neutralización de carga frente a la adición de Na_2SO_4 como agente coagulante [Fernández-Nieves y col., 1998].

Tras realizar experimentos de fotocátalisis para degradar un compuesto organoclorado (C_2Cl_4 , 50 mg/L) las suspensiones que se pretenden sedimentar son almacenadas en el tanque de sedimentación de la planta piloto descrita en el capítulo 2 (epígrafe 2.4.5). Posteriormente, el pH de la suspensión está entre 2 y 3 según la degradación alcanzada en el orgánico empleado, se ajusta hasta llegar a pH~7.

La figura 5.21 muestra la evolución de la absorbancia de una suspensión de TiO_2 durante un experimento de sedimentación de un volumen de 384 L. El agua contiene una concentración de iones cloruro de 40 mg/L generados durante la fotocátalisis y un pH inicial de 3. Tras ajustar el pH de la suspensión a 7, el experimento de sedimentación comienza. La agregación de las partículas se aprecia a simple vista y el peso de los agregados hace que éstos sedimenten de forma inmediata. La sedimentación inducida a pH 7 necesita un tiempo menor de 5 horas para reducir la absorbancia relativa de concentración de partículas en suspensión a un 3% o menos de la concentración inicial. Durante 24 horas, la suspensión a la que no se le modifica el pH tan sólo reduce a un 70% su concentración inicial a causa de la sedimentación lenta (Fig. 5.21).

El último punto a pH 7 en la gráfica (Fig. 5.21) representa el valor de la absorbancia a 800 nm transcurridas 24 horas de almacenamiento. Su absorbancia (0.052) arroja un valor prácticamente despreciable de concentración de catalizador en suspensión, 8 mg/L, determinado con exactitud en este caso mediante el peso seco de la muestra. Esta pequeña cantidad de sólido que aún permanece en el agua puede ser retirada haciendo uso del circuito de membrana de microfiltración del que se dispone en la planta piloto de sedimentación. Este circuito, descrito en el capítulo 2 (epígrafe 2.4.5), consta de una bomba que hace circular el fluido a través de las membranas. El TiO_2 retenido en las membranas es expulsado por una salida del circuito como suspensión muy concentrada, y el agua sin partículas de óxido sale por otra vía del circuito como efluente final.

Para comprobar el correcto funcionamiento del proceso de microfiltración y garantizar la ausencia total de TiO_2 en el efluente, se realizó un espectro de absorbancia en el rango ultravioleta que permitió comprobar la limpieza del agua (gráfica interior de la Fig. 5.21). Antes de la microfiltración el espectro, originado por la presencia TiO_2 , presenta su espectro típico. Después de la microfiltración se puede apreciar que el espectro no muestra absorbancia alguna.

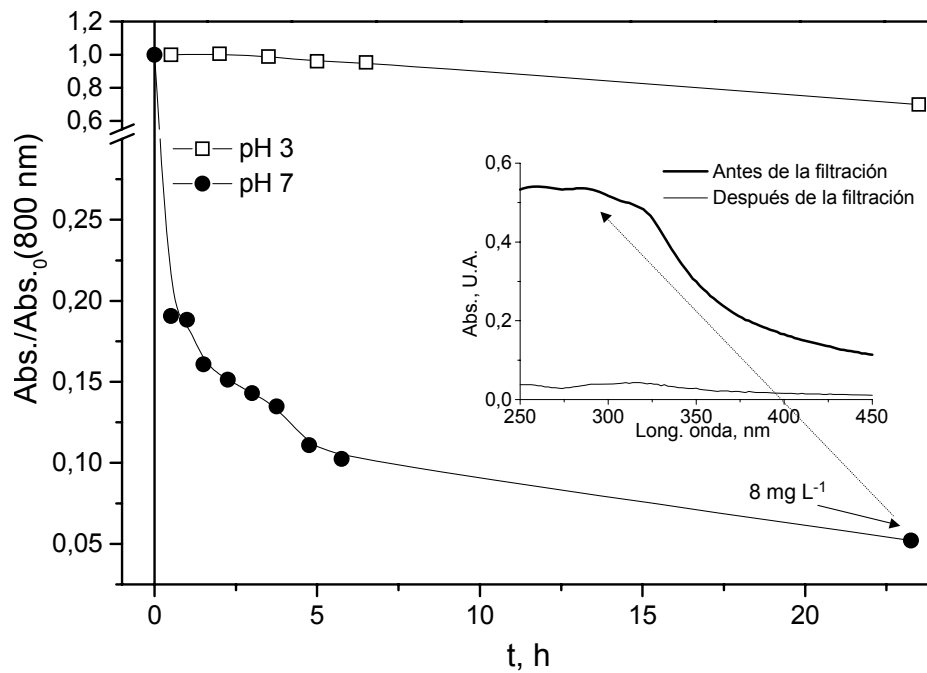


Figura 5.21. Absorbancia de una suspensión de TiO_2 durante la sedimentación a escala de planta piloto. $C_0=300$ mg/L, $pH_i=3$, $pH_f=7$.

El procedimiento de sedimentación mediante el ajuste de pH a 7 se utilizó en los experimentos de reuso del catalizador (capítulo 6). Se realizó una serie de 5 experiencias de fotocatalisis reutilizando el catalizador para degradar C_2Cl_4 , y cada vez que el experimento de fotocatalisis terminaba, la suspensión era almacenada en el tanque para inducir la sedimentación rápida. En todos los casos, el éxito de la sedimentación a pH 7 quedó patente.

5.4. BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 5

- Batchelor, G.K.; "Sedimentation in a dilute dispersion of spheres". *J. Fluid. Mech.* **52**(2), 245 (1972).
- Batchelor, G.K.; "Brownian diffusion of particles with hydrodynamic interaction". *J. Fluid. Mech.* **74**(1), 1 (1976).
- Beattie, J.K.; Djerdjev, A.; "Rapid Electroacoustic Method for Monitoring Dispersion: Zeta Potential Titration of Alumina with Ammonium Poly(methacrylate)". *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 2360 (2000).
- Beenakker, C.W.J.; Mazur, P.; "On the Smoluchowski paradox in a sedimenting suspension". *Phys. Fluids*, **28**, 767 (1985).
- Beenakker, C.W.J.; Mazur, P.; "Is sedimentation container shape dependent?". *Phys. Fluids*, **28**, 3203 (1985b).
- Buscall, R.; Goodwin, J.W.; Ottewill, R.H.; Tadros Th.F.; *J. Colloid & Interface Sci.*, **85**, 78 (1982).
- Burgers, J.M.; *Proc. Kon. Nederlansse Akad.*, **44**, 1045 (1942).
- Chih, M.H.; Lee, E.; Chu, J.W.; Hsu, J.P.; "Sedimentation of Concentrated Charged Spheres at Low Surface Potentials". *Langmuir*, **16**, 1650 (2000).
- Colic, M.; Fisher, M.L.; Franks, G.V.; "Influence of Ion Size on Short-Range Repulsive Forces between Silica Surfaces". *Langmuir*, **14**, 6107 (1998).
- Degiorgio, V.; Piazza, R.; Corti, M.; Stavans, J.; "Dynamic light scattering study of concentrated dispersions of anisotropic spherical colloids." *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 431 (1991).
- Degiorgio, V.; Piazza, R.; Bellini, T.; en *Observation, Prediction and Simulation of Phase Transitions in Complex Fluids*. Baus, M., Rull, L.; Ryckaert, J.D. Eds. 595-608. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands (1995).
- Dhont, J.K.G.; "Sedimentation" en *An Introduction to Dynamics of Colloids*. Elsevier, Amsterdam (1996).
- Felderhof, B.U.; "The contribution of Brownian motion to the viscosity of suspensions of spherical particles". *Physica A*, **153**, 217 (1988).
- Fernández-Ibáñez, P.; Blanco, J.; Malato, S.; Nieves, F.J.; "Application of the colloidal stability of TiO₂ particles for recovery and reuse in solar photocatalysis". *Water Research*, **37**, 3180 (2003).

- Fernández-Nieves, A.; Richter, C.; de las Nieves, F.J.; "Sedimentación de Partículas de TiO₂ en el Campo de la Detoxificación de Aguas". *Anales de Física*, **94**(2), 84 (1998).
- Font, R.; García, P.; Rodríguez, M.; "Sedimentation Test of Metal Hydroxides: Hydrodynamics and Influence of pH". *Colloid Surf. A*, **157**, 73 (1999).
- Goodwin, J.W.; Hughes, R.W., Kwaambwa, H.M.; Reynolds, P.A.; "The phase separation behaviour and the viscoelastic properties of particles with non-adsorbing polymers: Part I - Experimental study". *J. Colloid Surf. A*, **161**, 339 (2000).
- Guo, J.J.; Lewis, J.A.; "Effects of Ammonium Chloride on the Rheological Properties and Sedimentation Behavior of Aqueous Silica Suspensions". *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 266 (2000).
- Gustafsson, J.; Nordenswan, E.; Rosenholm, J.B.; "Effect of pH on the sedimentation, potential, and rheology of anatase suspensions". *Colloids Surf. A*, **212**, 235 (2003).
- Gustafsson, J.; Nordenswan, E.; Rosenholm, J.B.; "Consolidation behavior in sedimentation of TiO₂ suspensions in the presence of electrolytes". *J. Colloid & Interface Sci.*, **258**, 235 (2003b).
- Hiemenz, P.C.; Rajagopalan, R.; "Sedimentation and Diffusion and Their Equilibrium" en *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. Marcel Dekker Inc. New York (1997).
- Hunter, R.J.; "Transport Properties of Suspensions" en *Fundations in Colloid Science*, Oxford University Press, Oxford (1987).
- Hunter, R.J.; *Introduction to Modern Colloid Science*, Oxford University Press, Oxford (1993).
- Israelachvili, J.N.; *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd Ed., Academic Press, London (1992).
- Kops-Werkhoven, M.M.; Fijnaut, H.M.; "Dynamic light scattering and sedimentation experiments on silica dispersions at finite concentrations". *J. Chem. Phys.*, **74**, 1618 (1981).
- Mange, F.; Couchot, P.; Foissy, A.; Pierre, A.; "Effects of Sodium and Calcium Ions on the Aggregation of Titanium Dioxide, at high pH, in Aqueous Dispersions". *J. Colloid Interface Sci.*, **159**, 58 (1993).
- Michaels, A.S.; Bolger, J.C.; *Ind. Eng., Chem. Fundam.*, **1**, 24 (1962).
- Miyahara, K.; Adachi, Y.; Nakaishi, K.; Ohtsubo, M.; "Settling velocity of a sodium montmorillonite floc under high ionic strength". *Colloid Surf. A*, **196**, 87 (2002).
- Nägele, G.; Steiniger, B.; Genz, U.; Klein, R.; *Physica Scripta*, **55**, 119 (1994).
- Nägele, G.; Mandel, B.; Klein, R.; "Short-Time Dynamics and Sedimentation of Charge-stabilized Suspensions". *Progr. Coll. Polym. Sci.*, **98**, 117 (1995).

- Noetinger, B.; "A two fluid model for sedimentation phenomena". *Physica A*, **157**, 1139 (1989).
- Okubo, T.; "Sedimentation Velocity of Colloidal Spheres in Deionized Suspension". *J. Phys. Chem.*, **98**, 1472 (1994).
- Philipse, A.P.; "Colloid sedimentation (and filtration)". *Colloid & Interface Sci.*, **2**, 200 (1997).
- Pyun, C.W.; Fixman, M.; *J. Chem Phys.*, **41**, 937 (1964).
- Russel, W.B.; "Brownian Motion of Small Particles Suspended in Liquids". *Ann. Rev. Fluid. Mech.*, **13**, 425 (1981).
- Schwarz, S.; Lunkwitz, K.; Kessler, B.; Spiegler, U.; Killmann, E.; Jaeger, W.; "Adsorption and stability of colloidal silica". *Colloid Surf. A*, **163**, 17 (2000).
- Simonin, J.P.; "Calculation of equilibrium sedimentation profiles of screened charged colloids". *J. Phys. Chem.*, **99**, 1577 (1995).
- Tang, P.; Greenwood, J.; Raper, J.A.; *Colloid Surf. A*, **247**, 210 (2002).
- Thies-Weesie, D.M.E.; Philipse, A.P.; Nägele, G.; Mandl, B.; Klein, R.; "Non-analytical Concentration Dependence of Sedimentation of Charged Silica Spheres in an Organic Solvent: Experiments and Calculations". *J. Colloid & Interface Sci.*, **176**, 43 (1995).
- Wang, H.; Wen, C.S.; "Sedimentation in dilute suspensions of charged particles". *AIChE J.*, **44**, 2520 (1998).
- Watts, R.J.; Kong, S.; Lee, W.; "Sedimentation and reuse of titanium dioxide: application to suspended-photocatalyst reactors". *J. Environ. Eng.*, **121**(10), 730 (1995).

Capítulo 6: APLICACIÓN A PROCESOS DE FOTOCATÁLISIS SOLAR

6.1. INTRODUCCIÓN

6.2. FOTOCATÁLISIS SOLAR

6.2.1. TÉCNICAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS

6.2.2. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

6.2.3. FOTOCATÁLISIS SOLAR HETEROGÉNEA CON TiO₂

6.3. PARÁMETROS EN FOTOCATÁLISIS SOLAR HETEROGÉNEA (TiO₂)

- Oxígeno disuelto
- pH del medio
- Concentración de catalizador
- Concentración inicial de contaminante
- Radiación incidente
- Temperatura

6.4. INFLUENCIA DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LA SUSPENSIÓN

6.4.1. FOTO-REACTOR

6.4.2. EVALUACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA

6.4.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

6.4.4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

- Efecto del tamaño de partícula
- Efecto del diámetro del reactor
- Efecto de la concentración de TiO₂
- Relación entre tamaño de partícula, diámetro de reactor y concentración de TiO₂

6.5. SEPARACIÓN Y REUSO DEL CATALIZADOR

6.5.1. SEPARACIÓN DEL CATALIZADOR A ESCALA PILOTO

6.5.2. REUSO DEL CATALIZADOR

6.6. BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 6

Publicaciones referidas a este capítulo:

- 1) "Relationship between TiO₂ particle size and reactor diameter in solar photoreactors efficiency". *Catalysis Today*, **54**, 195-204 (1999).
- 2) "Compound Parabolic Concentrator technology development to comercial solar detoxification applications". *Solar Energy*, **67**, 317-330 (2000).
- 3) "Application of the colloidal stability of TiO₂ particles for recovery and reuse in solar photocatalysis". *Water Research*, **37**, 3180-3188 (2003).

6.1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años los métodos de tratamiento de aguas mediante fotocátalisis solar han atraído el interés de una gran cantidad de investigadores de la comunidad científica [Alfano y *col.*, 2000; Blake, 1994-2001; Blanco y Malato, 2003; Fox, 1992; Goswami, 1997; Herrmann, 1999a y 1999b; Malato y *col.*, 2002; Mills y Le Hunte, 1997; Pozzo y *col.*, 1998]. La destrucción de moléculas orgánicas persistentes en agua no sólo es un tema atractivo por sí mismo, sino por el impacto medioambiental que supone. Además, una gran mayoría de los métodos existentes no destruyen la sustancia sino que se limitan a realizar una mera transferencia de fase del propio agente contaminante, mientras que otros métodos, “no-convencionales”, como los de oxidación avanzada sí pueden eliminar dichas moléculas.

Este capítulo se centra en el estudio de los sistemas coloidales de TiO_2 en medio acuoso empleados para realizar oxidación por fotocátalisis solar. En particular, se van a estudiar aquí dos temas que interrelacionan las propiedades de la suspensión con su aplicación al tratamiento de aguas mediante fotocátalisis solar con TiO_2 .

Por un lado, se analiza el efecto que tiene sobre la fotocátalisis el tamaño que las partículas de TiO_2 presentan cuando se hallan dispersadas en un medio acuoso además de las propiedades ópticas que ofrecen como suspensión dispersora y absorbidora de

luz ultravioleta.

Por ello, en la primera parte de este capítulo se estudiará el papel que desempeñan estos dos parámetros (tamaño y dispersión-absorción de luz) y su influencia sobre la eficiencia fotocatalítica del TiO_2 . Esto se ha realizado en un foto-reactor solar utilizando un compuesto contaminante modelo, Imidacloprid. Se estudian dos tamaños medios de partícula (300 y 550 nm) y tres concentraciones de TiO_2 (50, 200 y 500 mg/L) para determinar el efecto de las propiedades ópticas y el tamaño de partícula sobre los procesos de fotocatalisis. Adicionalmente, se evalúan distintos diámetros de foto-reactor de geometría cilíndrica (2.5, 7.6 y 15 cm) para completar el estudio de las propiedades ópticas de la suspensión.

Por otro lado, tratando de hacer una conexión con el método de sedimentación propuesto en el capítulo 5 (“Sedimentación”), se ha estudiado experimentalmente el reuso del catalizador tras su utilización en reacciones de fotocatalisis y su sedimentación inducida por neutralización de carga.

Dado el carácter aplicado de este trabajo, los experimentos se llevan a cabo en la planta piloto de fotocatalisis solar de la PSA y en la planta piloto de sedimentación, descritas en el capítulo 2 (“Materiales y métodos experimentales”). Todo ello para demostrar que se puede integrar correctamente el método de sedimentación con el de fotocatalisis solar y justificarlo más aún con la demostración de que el reuso del catalizador es posible. En particular, se evalúan las condiciones experimentales del reuso fotocatalítico en la planta piloto durante varios ciclos de fotocatalisis.

6.2. FOTOCATÁLISIS SOLAR

6.2.1. TÉCNICAS DE TRATAMIENTOS DE AGUAS

El objetivo de un tratamiento de aguas es eliminar contaminantes del efluente de modo que se cumplan las especificaciones de vertido determinadas por el organismo competente. Existen distintas listas de contaminantes que han ido apareciendo como consecuencia de la preocupante presencia de contaminantes en aguas naturales. Entre ellas cabe destacar la primera, emitida por la Agencia de Protección Medioambiental Norteamericana en 1979 [Callahan y *col.*, 1979], y la última, que ha sido publicada recientemente por la Comisión Europea [Comisión Europea, 2001].

Los problemas del tratamiento de efluentes contaminados pueden resolverse de varias maneras [Eckenfelder, 1989]:

- Reciclando el agua después de eliminar los contaminantes del efluente mediante las diversas técnicas existentes.
- Intercambiando residuos. Se trata de establecer una base de datos de los residuos producidos por diferentes industrias cercanas entre sí, de manera que el residuo de una pueda ser materia prima en el proceso de otra.
- Minimizando los efluentes o no produciéndolos, a través del cambio de las especificaciones de los productos o cambiando el proceso de producción, de tal manera que implique la generación de efluentes menos contaminantes.
- Segregando determinados efluentes con características especiales y tratándolos por separado antes de ser mezclados con el resto.
- Concentrándolos y llevándolos a una planta centralizada de tratamiento de residuos.

Existe en la actualidad una gran variedad de tecnologías destinadas al tratamiento de contaminantes en agua [Cheremisinoff, 1995; Henze y *col.*, 2000; Kiely, 2001; Letterman, 2002; Manahan, 1997; Metcalf & Hedi, 2000; Wilderer, 2002]. Las que se usan con más frecuencia en la actualidad se pueden dividir en tres grandes grupos: tratamientos físicos, químicos y biológicos. Como norma general, los diferentes tratamientos existentes también se clasifican en los siguientes grupos generales:

- Tratamientos naturales: Entre ellos están el Filtro Verde y el Lagunaje. Requieren unas condiciones de contaminación muy específicas, debiendo tener los vertidos de partida unas condiciones comparables a los urbanos. Por ello, no son muy útiles en el caso de aguas residuales industriales.
- Tratamientos primarios: Se incluyen en este grupo aquellos procesos o conjunto de procesos que tienen como misión la separación, por medios físicos o químicos, de partículas en suspensión o disueltas que existan en el agua a tratar (decantación, homogeneización, filtrado, coagulación - floculación, precipitación y neutralización).
- Tratamientos secundarios: Fundamentalmente consisten en procesos basados en la utilización de microorganismos que son empleados para degradar la materia orgánica biodegradable. Pueden agruparse en dos grandes grupos: los procesos Aerobios y Anaerobios.
- Tratamientos terciarios: son los procesos de “afino” realizados para sustraer los contaminantes que no han podido ser eliminados en las fases de tratamiento anteriores. En el caso de las aguas con contaminantes industriales se trata normalmente de eliminar contaminantes muy específicos. Se suelen incluir procesos como: Adsorción, Intercambio Iónico, Ultrafiltración, Osmosis Inversa, Electrodialisis, Arrastre con Aire, Desinfección, Procesos de Oxidación Convencionales y Procesos de Oxidación Avanzada.

En aguas urbanas se suelen utilizar únicamente los tratamientos primarios y secundarios, con los que se logra reducir en gran medida la contaminación de los efluentes, pero con los cuales generalmente no se cumple la normativa vigente, cada vez más estricta como se ha comentado anteriormente. La tendencia es hacia la utilización cada vez mayor de tratamientos terciarios, tanto para cumplir la normativa, como para lograr un reciclado cada vez mayor del agua utilizada, que es el gran objetivo del futuro.

6.2.2. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Muchos de los contaminantes encontrados en las aguas naturales presentan una alta estabilidad y/o gran dificultad para ser mineralizados totalmente [Comisión Europea, 2000; Naciones Unidas, 1999]. Por ello, es necesario adoptar sistemas más efectivos de tratamiento, como los Procesos de Oxidación Avanzada, comúnmente denominados AOPs, y que son aquellos procesos de tratamiento terciario que están basados en la generación de especies fuertemente oxidantes [Andreozzi y *col.*, 1999].

De entre todos los AOPs, los más efectivos son aquellos que producen radicales hidroxilo (OH^\bullet), ya que esta especie es fuertemente oxidante (Potencial de Oxidación de 2.8 V) [Andreozzi y *col.*, 1999; Chiron y *col.*, 2000; Goswami y Blake, 1996; Herrmann, 1999a; Hoffmann y *col.*, 1995; Huston y Pignatello, 1999; Legrini y *col.*, 1993; Mills y *col.*, 1993; Pelizzetti y Minero, 1999; Prousek, 1996; Rajeshwar, 1996; Safarzadeh-Amiri y *col.*, 1996; Serpone y Emeline, 2002]. Estos radicales, al ser agentes oxidantes muy enérgicos, son capaces de oxidar compuestos orgánicos (reacción 6.1), generándose radicales orgánicos libres (R^\bullet). Éstos reaccionan a su vez con moléculas de oxígeno formando un peroxiradical, iniciándose una serie de reacciones de degradación oxidativa que pueden conducir a la completa mineralización del contaminante. Igualmente, los radicales hidroxilo pueden atacar a los anillos aromáticos en posiciones ocupadas por un halógeno. El radical libre HO_2^\bullet y su conjugado O_2^\bullet con frecuencia están también involucrados en los procesos de degradación, pero estos radicales son mucho menos reactivos que los radicales OH^\bullet .



Una de las ventajas más significativas de los AOPs es su capacidad para mineralizar los contaminantes orgánicos hasta dióxido de carbono e iones como cloruros, nitratos, etc. Su reactividad es no selectiva con una inmensa mayoría de compuestos orgánicos, por lo que resulta interesante a la hora de evitar la presencia de subproductos potencialmente tóxicos procedentes de los contaminantes originales, que sí pueden originarse mediante otros métodos que no consiguen la oxidación hasta sus últimas consecuencias. Sin embargo, su principal inconveniente es su elevado coste ya que emplea reactivos caros (p.e. H_2O_2) y/o por su elevado consumo energético (lámparas para generar radiación UV).

Los métodos fotoquímicos para la degradación de contaminantes disueltos en agua se basan en proporcionar energía a los compuestos químicos en forma de radiación, la cual es absorbida por las distintas moléculas para alcanzar estados excitados el tiempo necesario para experimentar reacciones. Los fotones son absorbidos por las moléculas, dando lugar a una serie de reacciones en cadena. Los métodos basados en la acción de la luz utilizan normalmente radiación ultravioleta (UV) debido a la mayor energía de sus fotones.

Para analizar la efectividad de un determinado método fotoquímico hay que conocer los siguientes aspectos [Lemaire y *col.*, 1982]:

- Capacidad de absorber radiación de la longitud de onda incidente por parte de los compuestos a degradar.
- Relación entre el número de moléculas que reaccionan y el número de fotones absorbidos.
- Estabilidad y simplicidad de los productos de fotodegradación.

La radiación ultravioleta por sí misma (fotólisis), no constituye un proceso de oxidación avanzada, presentando además, de forma general, una baja eficacia en la degradación de compuestos orgánicos disueltos en agua en comparación con otros procesos que implican la generación de radicales hidroxilo.

6.2.3. FOTOCATÁLISIS SOLAR HETEROGÉNEA CON TiO₂

De entre los AOPs, aquellos que son capaces de aprovechar la radiación solar son de especial interés. Estos procesos son la fotocatalisis “heterogénea” con TiO₂ y la fotorreacción “homogénea” con Foto-Fenton.

La descontaminación de aguas mediante fotocatalisis solar es en la actualidad una de las más exitosas aplicaciones de la fotoquímica solar [Bahnemann y *col.*, 1993, 1994a y 1994b; Bauer, 1994 y 1999; Blanco y Malato, 2003; Bockelmann y *col.*, 1995; Curcó y *col.*, 1996; Freudenthammer y *col.*, 1997; Goslich y *col.*, 1997; Giménez y *col.*, 1997 y 1999; Herrmann, 1999b; Malato y *col.*, 1999a y 2002; Marques y *col.*, 1996; Minero, 1997; Zhang y *col.*, 2001]. Esto es debido a que es una demostración de la aplicación de la energía solar a la preservación medioambiental y a que, al contrario de la mayoría de los procesos fotoquímicos, su versatilidad permite que sea empleada con mezclas complejas

de contaminantes. De hecho, en la actualidad existen varias instalaciones y proyectos en fase de ejecución [Ajona y Vidal 2000; Blanco y *col.*, 2000; Mukherje y Ray, 1999; Well y *col.*, 1997; <http://www.psa.es/webeng/solwater>; <http://www.psa.es/webeng/projects/cadox>; <http://aquacat.univ-lyon1.fr>].

Se define la **fotocatalisis** como la aceleración de una foto reacción mediante la presencia de un catalizador [Mills y Le Hunte, 1997]. Tanto la luz como el catalizador son elementos necesarios. El término fotocatalisis incluye un proceso según el cual se produce una alteración fotoquímica de alguna especie química como resultado de la absorción de radiación por otra especie fotosensible que es, en este caso, el catalizador. El concepto de fotocatalisis heterogénea es simple: el uso de un sólido semiconductor (p. ej.: TiO₂, ZnO, etc.) que forma una suspensión estable bajo irradiación para estimular una reacción en la interfase sólido/líquido o sólido/gas. Por definición, el catalizador debe de poder ser reutilizado después de actuar en el sistema de oxidación - reducción sin sufrir cambios significativos.

El proceso mediante TiO₂ se muestra en la figura 6.1. La luz de longitud de onda cuya energía sea superior al ancho de banda del catalizador, semiconductor TiO₂ ($\lambda < 387$ nm; $E > E_G = 3.2$ eV), promueve el paso de un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción para generar, en presencia de agua, radicales hidroxilo ([•]OH). El catalizador usualmente más utilizado para este proceso es el denominado Degussa P-25, también empleado en este trabajo. Está constituido por un 80% de anatasa y 20% de rutilo, y con un área superficial de 50 m²/g (descrito en el epígrafe 2.2.1 del capítulo 2).

La formación de los distintos radicales, así como otros procesos que pueden tener lugar durante la fotocatalisis mediante el uso de TiO₂, se pueden explicar mediante las reacciones (6.2) a (6.9) [Serpone y *col.*, 1993]. La primera consecuencia, tras la absorción de radiación (UV cercano), es la generación de pares e⁻/h⁺ que se separan entre la banda de valencia y la de conducción (Ec. 6.2). Ambos migran rápidamente hacia la superficie [Bahnmann y *col.*, 1993], donde el hueco es atrapado por trampas de energía subsuperficial (Ti^{IV}-O²⁻-Ti^{IV}) y el electrón por trampas superficiales (-Ti^{IV}-, Ecs. 6.4 y 6.5), o bien por trampas externas mediante donantes de electrones (Red_{2,ads}) y captadores de electrones (Ox_{1,ads}) respectivamente (Ecs. 6.6 y 6.7).

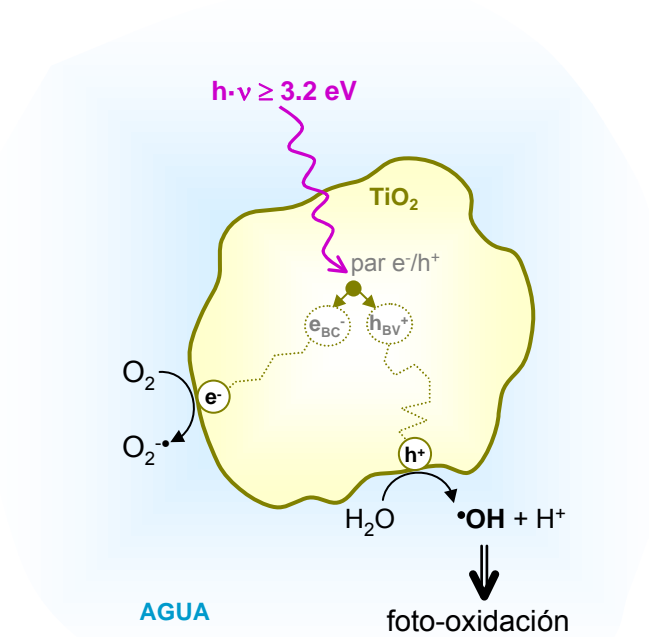
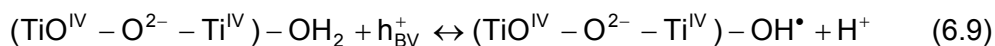
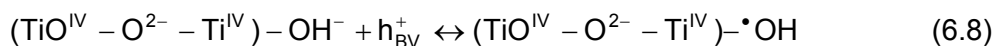
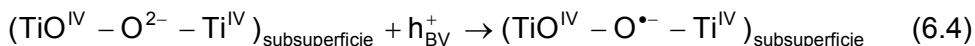


Figura 6.1. Representación del proceso fotocatalítico heterogéneo en una partícula de catalizador TiO_2 .



Antes de que se produzca la fotoexcitación del catalizador, es necesario que las especies Red_2 y Ox_1 se encuentren previamente adsorbidas en la superficie para, de este modo, evitar la posible recombinación de los pares generados (Ec. 6.3). Si el disolvente tiene capacidad oxidorreductora (p. ej. el agua), éste también actúa como donante y aceptor de electrones, de manera que para una superficie de TiO_2 hidratada e hidroxilada, los huecos retenidos sobre las “trampas” superficiales del TiO_2 (Ec. 6.4) generan radicales

$\cdot\text{OH}$ enlazados a la superficie (Ec. 6.8 y 6.9). Sin embargo, aún así existe una probabilidad de recombinación rápida de pares en la superficie de la partícula (Ec. 6.3). Para evitar este proceso, en presencia de oxígeno molecular preadsorbido el electrón puede ser capturado para formar el radical superóxido $\text{O}_2^{\bullet-}$ (Ec. 6.10).

En fase acuosa y en presencia de oxígeno disuelto, el agua actúa como elemento reductor (donador de electrones) y las reacciones (6.6) y (6.7) se transforman, respectivamente, en las reacciones (6.10) y (6.11). Como consecuencia, el agua y el oxígeno resultan elementos esenciales en el proceso, no existiendo degradación alguna en su ausencia.



Los radicales $\cdot\text{OH}$ son los principales causantes de las reacciones de oxidación de contaminantes orgánicos mediante la ruptura progresiva de sus enlaces. Los estudios de Pelizzetti [Pelizzetti, 1995] junto con los de otros investigadores [Malato y *col.*, 1999a], han demostrado la descomposición total de compuestos orgánicos simples y complejos (halogenados, derivados de alcanos, alquenos, ácidos carboxílicos y sustancias aromáticas, etc.) mediante fotocátalisis solar.

Cuando se genera un par e^-/h^+ en el semiconductor, al no existir contacto óhmico para extraer dichas especies cargadas a un conductor, la cantidad de carga transferida al electrolito debe ser igual y opuesta por cada una de las dos cargas del par. En cuyo caso, ambas especies migran desde el interior de la partícula del semiconductor hacia la superficie. Si los pares son separados lo suficientemente rápido pueden ser usados para reacciones químicas en la superficie del fotocatalizador como, por ejemplo, la oxidación o reducción de contaminantes (Fig. 6.2). No obstante, el principio que gobierna la eficiencia de la degradación fotocatalítica oxidativa es la minimización de la recombinación e^-/h^+ y la potenciación, en la interfase semiconductor/electrolito, de la transferencia electrónica para “capturar” los electrones y/o huecos fotogenerados y hacerlos reaccionar con las especies en disolución.

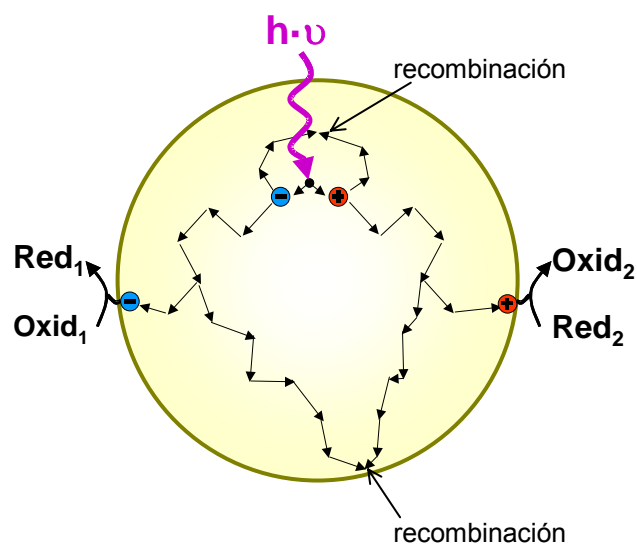


Figura 6.2. Representación del proceso de generación y recombinación de un par e^-/h^+ sobre una partícula de TiO_2

Una forma de potenciar el proceso es introduciendo reactivos que actúen como “captadores de electrones”, de manera que se reduzca la posibilidad de recombinación de los huecos y electrones generados antes de que estos den lugar al proceso de oxidación-reducción. Existen, y se han ensayado, multitud de reactivos con este fin [Al-Ekabi y *col.*, 1993; Malato y *col.*, 2000], pero uno de ellos resulta particularmente interesante; se trata del persulfato, cuya adición al proceso puede mejorar significativamente el rendimiento del sistema [Pelizzetti y *col.*, 1991; Malato y *col.*, 1998].

En los últimos años, grupos de investigación de todo el mundo han llevado a cabo una amplia labor de estudio de este proceso [Blake, 1994-2001] analizando todos los parámetros fundamentales que lo gobiernan, como son el tipo de fotocatalizador, su disposición física, el fotorreactor, los contaminantes a degradar, la fuente de radiación, etc.

En ellas se ha investigado la degradación fotocatalizada mediante TiO_2 de todo tipo de sustancias orgánicas, incluidas mezclas complejas. Asimismo, es muy interesante observar cómo el número de publicaciones realizadas sobre este tema haya aumentado de forma continua durante los últimos veinte años (Fig. 6.3). Sin embargo, la gran mayoría de las experiencias realizadas hasta la fecha, lo han sido en el ámbito de laboratorio utilizando lámparas para la generación de los fotones necesarios. Únicamente

en los últimos años se vienen utilizando foto-reactores solares [Malato y col., 2002], aunque siempre en menor medida que la experimentación realizada con luz artificial.

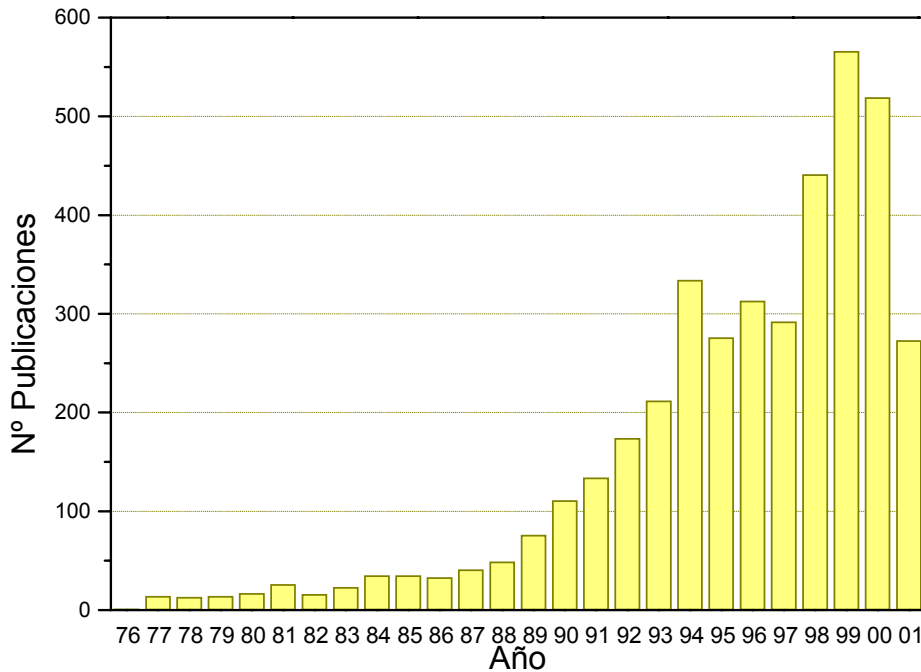


Figura 6.3. Referencias publicadas entre 1977 y 2001 relacionadas con el proceso de fotocátalisis mediante TiO_2 (años 2000 y 2001 incompletos) [Blake D.M., 1994, 1995, 1997, 1999 y 2001].

La instalación utilizada para realizar los experimentos de fotocátalisis de esta memoria corresponde a este último caso. Dicha instalación y sus componentes han sido descritos en el epígrafe 2.4 del capítulo 2 (“Materiales y métodos experimentales”). Por lo tanto, para entender los resultados de este trabajo es necesario conocer una serie de fundamentos relacionados con la radiación solar y su evaluación en los procesos de fotocátalisis solar.

6.3. PARÁMETROS EN FOTOCATÁLISIS SOLAR HETEROGÉNEA (TiO₂)

Los parámetros que afectan a los procesos fotocatalíticos en fase heterogénea, fundamentalmente son el oxígeno disuelto, el pH del medio, la concentración de catalizador, la concentración inicial de sustrato, la intensidad de radiación y la temperatura a la que tienen lugar los procesos de fotocátalisis [Blanco y Malato, 2003]. A continuación se exponen los fundamentos por los que todas estas variables afectan de forma particular al uso de un catalizador semiconductor como el TiO₂. El conocimiento de la influencia de ese conjunto de variables permitirá controlar los mecanismos del proceso en la medida en que sea posible.

Aunque los contaminantes orgánicos suelen absorber radiación en un amplio rango de longitudes de onda, como norma general su absorción suele ser más fuerte a longitudes de onda cortas. La fotodegradación producida suele ser muy débil y lenta [Tomlin, 1994] en comparación con su degradación fotocatalítica [Blanco y Malato, 2003]. En cualquier caso, es importante tener en cuenta este fenómeno y se deben hacer ensayos de descomposición de los compuestos objeto de estudio en ausencia de catalizador con el fin de atribuir a la acción del catalizador sólo la parte que le corresponde.

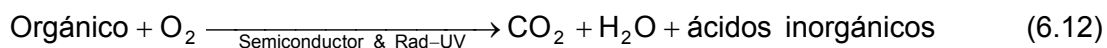
Otro tipo de experimentos está destinado a comprobar o evaluar la importancia de efectos como que el aumento de temperatura en el foto-reactor no provoque pérdidas del producto a degradar por evaporación o termolisis. Además, es necesario garantizar la ausencia de adsorción de las moléculas de contaminante en los componentes y materiales del foto-reactor.

Cualquiera de estos efectos secundarios, que puedan darse durante los experimentos de fotocátalisis solar heterogénea en un foto-reactor, han de cuantificarse y restarse del proceso global para conocer la eficiencia real de la reacción fotocatalítica.

Oxígeno disuelto

La fotocátalisis aplicada al tratamiento de aguas suele aplicarse a moléculas orgánicas, por lo que el proceso en su totalidad puede describirse según la ecuación (6.12) [Blanco y Malato, 2003].

Por ello, no se producirá fotomineralización del contaminante en ausencia de oxígeno. Además, el oxígeno no compite con las moléculas de contaminante durante la adsorción sobre el TiO₂, ya que los lugares superficiales donde se producen las reacciones de oxidación y reducción son distintos [Gerischer y Heller, 1992; Pelizzetti y col., 1990].



El O₂ es altamente electrofílico, por lo que capta los electrones liberados tras la separación de pares (Ec. 6.10) y evita su recombinación (Ec. 6.3) generando así el radical superóxido (O₂^{•-}) [Pelizzetti, 1995].

La concentración de oxígeno disuelto afecta a la velocidad de degradación, siendo más rápida cuanto mayor sea la presión parcial del oxígeno en la atmósfera en contacto con el agua. Sin embargo, un aumento elevado del mismo puede dar lugar a problemas de transferencia de materia. Esto depende de las condiciones en que se utiliza el catalizador [Malato, 1999b].

pH del medio

El pH del medio acuoso afecta de forma significativa al TiO₂ debido a que, como ya se ha explicado anteriormente, los iones determinantes de potencial del semiconductor son los H⁺ y OH⁻. Por lo que una modificación del pH induce cambios en la carga eléctrica superficial y en el estado de agregación de las partículas de TiO₂. Su punto de carga nula es pH 7 (epígrafe 4.4.1 del capítulo 4); por lo que para valores de pH inferiores las partículas presentan carga positiva y para valores superiores negativa.

En muchos casos, este factor tan importante de los procesos fotocatalíticos no se controla debido, fundamentalmente, a que durante el tratamiento de agua contaminada aparecen una serie de compuestos intermedios y productos finales de la degradación que provocan cambios en el pH y cuyo comportamiento además depende del mismo.

Por otro lado, el tamaño medio de los agregados de partículas de catalizador depende altamente del pH del medio que los rodea, tal y como se ha demostrado en esta memoria (Fig. 4.6, capítulo 4). A valores de pH suficientemente alejados del PZC las partículas de TiO₂ aquí utilizadas conforman agregados de tamaño medio de unos 320-340 nm. En las proximidades del punto de carga nula las interacciones eléctricas desaparecen por la

ausencia de carga superficial y la agregación entre partículas aumenta hasta diámetros de 2-4 micras.

Estos cambios de tamaño de partícula (o agregado de partículas) producirán una influencia importante sobre la eficiencia de los procesos de fotocatalisis, ya que el comportamiento de la transmisión, dispersión y absorción de radiación cambia en función del tamaño y de la concentración de las partículas. Además, el tamaño medio de partícula determina que la suspensión ofrezca una mayor o menor superficie en contacto con el medio acuoso. De este modo, una suspensión de partículas muy pequeñas presenta una superficie de catalizador muy superior a la que exponen partículas o agregados de mayor diámetro. Este tema se ha investigado con detalle en este capítulo (epígrafe 6.4).

Adicionalmente, las partículas más grandes tienden a sedimentar más rápidamente que las pequeñas (capítulo 5), por lo que es necesaria la aplicación de agitación mecánica a las suspensiones que garantice la homogeneidad de la misma. Sin embargo, esto supone una ventaja cuando, una vez finalizado el proceso de fotocatalisis, se debe separar el catalizador del agua mediante sedimentación y filtración (epígrafe 5.3.3 del capítulo 5) para completar el proceso de tratamiento del agua.

Concentración de catalizador

Habitualmente, las velocidades de degradación son directamente proporcionales a la cantidad de catalizador empleado (Fig. 6.4, para longitud de paso de reactor igual a 1-2 cm). Sin embargo, por encima de ciertas cantidades de catalizador (alrededor de 100 mg/L), la velocidad de reacción resulta ser independiente de la masa de catalizador (Fig. 6.4, para longitud de paso de reactor superior a 1-2 cm, varios cm). Este límite depende de la geometría y de las condiciones de trabajo del reactor, y coincide con la concentración para la cual todas las partículas de TiO_2 son correctamente iluminadas. Cuando la concentración de partículas está por encima de ese límite, la turbidez de la suspensión sólo permite que la radiación penetre una distancia (paso óptico) inferior a la profundidad del reactor, por lo que cierta cantidad de catalizador, en el interior del foto-reactor, queda sin iluminar y no efectúa su función catalizador. Y si la concentración de catalizador es menor que la óptima, cierta proporción de la radiación incidente saldrá del foto-reactor sin ser absorbida por las partículas semiconductoras.

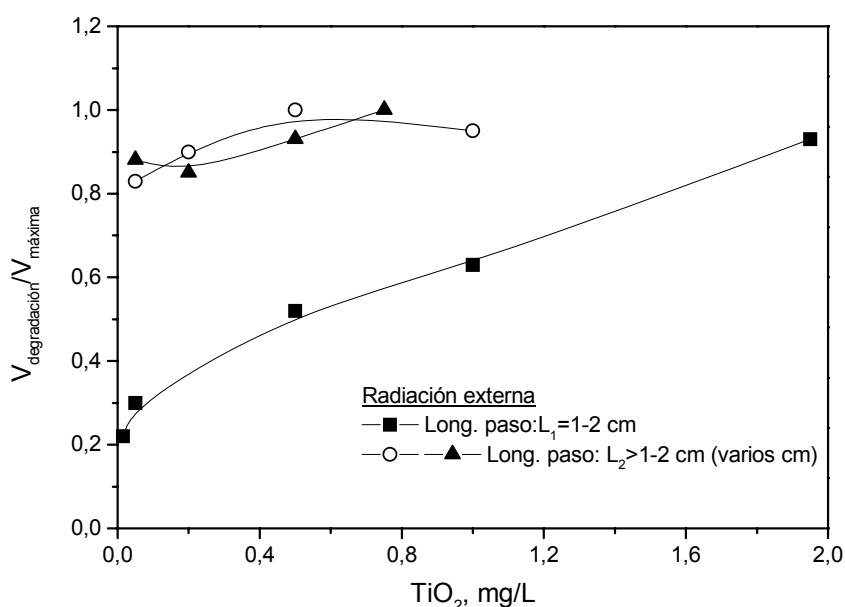


Figura 6.4. Velocidad de degradación normalizada en dos reactores distintos con fuentes de radiación externa. Diámetro de 1-2 cm (símbolos cuadrados). Diámetro de varios cm (símbolos de círculos y triángulos). Gráfica tomada de [Blanco y Malato, 2003].

Existe una gran cantidad de publicaciones que estudian el efecto de la concentración de catalizador sobre la eficiencia del proceso. De todas ellas se deduce que es fundamental evaluar la radiación incidente y longitud de paso óptico del foto-reactor para determinar la concentración óptima de catalizador. En particular, cuando la fuente de radiación es externa al foto-reactor y éste tiene una longitud de paso óptico del orden de varios centímetros, como ocurre para el reactor solar utilizado en esta memoria, la concentración óptima de TiO₂ es de varios cientos de miligramos por litro [Blanco y Malato, 2003].

A pesar de conocer este dato de forma aproximada, es necesario determinar experimentalmente la concentración óptima de catalizador (TiO₂) para el reactor utilizado. Esto es, se debe encontrar la mínima concentración de catalizador para la cual se obtiene la máxima eficiencia de reacción de fotocátalisis. Esta concentración se ve muy afectada por el diseño del foto-reactor y la intensidad de iluminación.

Concentración inicial de contaminante

Cuando tiene lugar el proceso de fotocatalisis de un contaminante, la cantidad de moléculas adsorbidas sobre la superficie del catalizador tiende a ser cada vez menor. La mayoría de los autores coinciden en indicar que la velocidad de reacción viene dada por la ley de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Las condiciones bajo las cuales dicha ley puede ser aplicada y sus implicaciones han sido descritas en el epígrafe 2.4.4 (apartado “Cálculos de velocidad de reacción”) del capítulo 2.

Utilizando el modelo L-H, se obtienen las gráficas de la figura 6.5. La ecuación de la velocidad (r) (Ec. 6.13), y su linealizada ($1/r$) (Ec. 6.14) quedan reflejadas en las gráficas 6.5.a) y 6.5.b) respectivamente.

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C} \tag{6.13}$$

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_r \cdot K} \frac{1}{C} + \frac{1}{k_r} \tag{6.14}$$

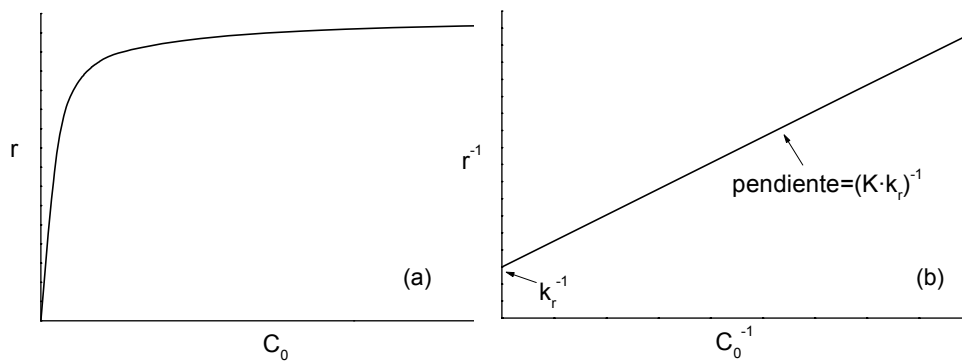


Figura 6.5. Cinética de Langmuir-Hinshelwood. Velocidad de reacción en función de la concentración inicial (a) y ecuación L-H linealizada (b).

El efecto de la concentración inicial de sustrato puede observarse en la figura 6.5.a. Debido a la saturación de la superficie de la partícula semiconductor por las moléculas de contaminante cuando éste se encuentra en concentraciones elevadas, se alcanza una velocidad de reacción límite. La figura 6.5.b muestra la linealización de la ecuación 6.12, cuya pendiente coincide con $1/k_r K$ y su ordenada en el origen es $1/k_r$. Mediante este procedimiento se puede conocer la velocidad (k_r) y la constante de adsorción (K) en el catalizador.

Radiación incidente

En este trabajo se utiliza un tipo de colector de radiación solar que logra el aprovechamiento de una gran proporción de fotones ultravioleta de la radiación solar difusa. Las reacciones de fotocátalisis pueden optimizarse aumentando el flujo fotónico que incide sobre el sistema, siempre y cuando el catalizador sea capaz de aprovecharlo.

Las investigaciones sobre este tema [Herrmann, 1999a y 1995; Gerischer, 1995; Ollis, 1991] apuntan que la velocidad de reacción depende de la intensidad de la radiación inicialmente de forma lineal. A media que aumenta la intensidad la dependencia cambia a la raíz cuadrada de la intensidad, y si sigue aumentando llega un momento en el que la velocidad de reacción se hace constante, independientemente de la cantidad de fotones que entran en el reactor (Fig. 2.20). Esto puede deberse a varias causas como:

- El defecto de moléculas captadoras de electrones (O_2).
- Las moléculas de sustrato a degradar y/o las moléculas de productos intermedios ya producidos saturan los centros activos superficiales del catalizador.
- Que, por otros motivos, las moléculas de sustrato no se acerquen lo suficiente al catalizador para ser oxidadas, etc.

Estos problemas pueden evitarse si se optimiza la superficie de catalizador expuesto, si se aumenta la presión parcial de oxígeno o se añaden otros captadores de electrones (H_2O_2 , $S_2O_8^{2-}$, etc.), si se aumenta la velocidad de agitación favoreciendo un régimen de flujo turbulento en el reactor y, por tanto, un mayor contacto entre el medio acuoso y el catalizador, etc.

Temperatura

La activación fotónica del catalizador no requiere aporte de temperatura ya que la energía térmica no produce excitación del catalizador. A temperaturas especialmente bajas ($-40^\circ C - 0^\circ C$) y altas ($T > 70 - 80^\circ C$), la actividad del proceso de fotocátalisis decrece para distintos tipos de reacciones fotocatalíticas. Este comportamiento puede explicarse fácilmente dentro del marco de la cinética de Langmuir-Hinshelwood anteriormente descrito. Una disminución de la temperatura favorece la adsorción, que resulta ser un

fenómeno exotérmico [Herrmann, 1999a]. Pero además, a ese rango de temperaturas se favorece la adsorción de los productos finales de reacción que bloquean la actividad del catalizador. Por el contrario, cuando la temperatura del proceso aumenta por encima de los 80 °C, la adsorción de los reactivos está claramente desfavorecida siendo éste el factor limitante de la reacción.

Además de todas estas limitaciones, otras consideraciones desde el punto de vista del diseño de un reactor de fotocatalisis deben tenerse en cuenta. A temperaturas elevadas los materiales que constituyen el reactor sufren un deterioro considerable y la cantidad de oxígeno disuelto en agua disminuye. Por ello, se ha determinado que la temperatura óptima se encuentra entre 20°C y 80 °C [Blanco y Malato, 2003; Herrmann, 1999a], lo cual facilita y economiza el diseño y funcionamiento de un reactor de fotocatalisis solar.

6.4. INFLUENCIA DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LA SUSPENSIÓN

El conocimiento del efecto que tiene sobre la fotocátalisis el tamaño de las partículas de catalizador, y sus propiedades ópticas como suspensión dispersora y absorbidora de luz, es muy interesante a la hora de optimizar las condiciones experimentales de la fotocátalisis solar.

A continuación, se evalúan los parámetros que juegan un papel importante en la eficiencia fotocatalítica en un foto-reactor solar. Se ha empleado como catalizador TiO₂ Degussa P25 en suspensión e Imidacloprid como compuesto orgánico modelo a degradar en una concentración inicial fija (50 mg/L). Dos tamaños medios de partícula (diámetro aproximado: 300 y 550 nm) y tres concentraciones másicas de fotocatalizador TiO₂ (50, 200 y 500 mg/L) han sido evaluados para determinar cómo afectan las propiedades ópticas y el tamaño de partícula a los procesos fotocatalíticos. Adicionalmente, para comprobar la influencia de las propiedades ópticas de la suspensión, ha sido necesario evaluar distintos diámetros del foto-reactor de geometría cilíndrica (2.5, 7.6 y 15 cm). Siendo ésta la geometría más habitual en aplicaciones solares.

Tratándose de suspensiones de partículas de catalizador, la cantidad de fotones adsorbidos en el seno del foto-reactor dependerá indudablemente de la naturaleza, estado y concentración del catalizador además del resto de parámetros anteriormente descritos (epígrafe 6.3). Por ello, en este trabajo se han mantenido constantes casi todas las variables que afectan a la fotocátalisis para determinar cómo actúa el catalizador según su concentración y tamaño de partícula en presencia de radiación natural solar ultravioleta (UV) no concentrada.

Aunque la radiación solar no puede controlarse y se emplea de forma natural, ya que no ha sido concentrada ni filtrada, se han realizado los experimentos en días soleados y en la misma época del año. De todas formas, se ha tenido en cuenta la cantidad de radiación incidente (Ec. 6.15) para que las velocidades de reacción se calculen en función de la cantidad total de energía radiante por unidad de superficie acumulada que incide en el lugar del experimento. No se utilizó como variable el tiempo experimental debido a que en días distintos, periodos de tiempo iguales pueden corresponderse con cantidades distintas de radiación UV incidente.

$$\begin{aligned} (E/S)_{UV,n} &= (E/S)_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \\ \Delta t_n &= t_n - t_{n-1} \end{aligned} \quad (6.15)$$

donde t_n es el tiempo experimental en el que se colectaron las muestras, $\overline{UV}_{G,n}$ es el valor promedio de la intensidad de radiación ultravioleta global incidente (expresada en W/m^2) durante un periodo de tiempo Δt_n , y $(E/S)_{UV,n}$ es la energía UV global por unidad de superficie (expresada en $kJ \cdot m^{-2}$) acumulada que incide sobre los reactores durante un periodo de tiempo t_n .

Nótese que la variable aquí propuesta ($(E/S)_{UV,n}$, $kJ \cdot m^{-2}$) para evaluar los procesos de fotocátalisis es distinta a la empleada en el caso de los reactores tipo CPC (donde se utiliza $Q_{UV,n}$ ($kJ \cdot L^{-1}$), Ec. 2.23). Esto es debido a que los experimentos que se evalúan en este momento no emplean ningún sistema de concentración de radiación, en cuyo caso el uso de $Q_{UV,n}$ falsearía resultados.

La concentración inicial de sustrato es en todos los experimentos la misma, de modo que este parámetro tenga muy poca influencia a la hora de evaluar y comparar resultados. El catalizador es el mismo en todos los casos, TiO_2 Degussa P25. La geometría del reactor elegida es de tipo cilíndrico, ya que es la más común en foto-reactores destinados al tratamiento de aguas [CIEMAT; 1996]. Tan sólo se ha variado el diámetro del tubo del reactor para modificar la longitud de camino óptico del mismo. De esta forma, se puede estudiar el efecto que éste tiene (si se utilizan distintas concentraciones de catalizador) sobre las propiedades ópticas de la suspensión de partículas de TiO_2 . Aunque la temperatura no puede controlarse en el dispositivo experimental utilizado, la temperatura a la que tienen lugar los experimentos es la ambiental (25-30 °C). El pH inicial de todos los experimentos es el mismo, y el control de su evolución muestra un comportamiento muy similar en todos ellos. De este modo, las variables experimentales se han reducido a tres: **concentración de catalizador, diámetro del reactor y tamaño medio de partícula**. Y con el estudio de ellas se encontrarán las condiciones óptimas de concentración de TiO_2 para cada diámetro de reactor, o el diámetro óptimo de reactor para cada concentración de partículas de catalizador evaluada. Del mismo modo, se analiza la importancia del tamaño medio de partícula en la fotocátalisis solar heterogénea mediante TiO_2 .

6.4.1. FOTO-REACTOR

Cada reactor es un cilindro de vidrio Pyrex colocado en posición vertical y conectado mediante 2 conducciones, una de entrada (parte superior) y otra de salida (parte inferior), a una bomba peristáltica que hace circular el fluido a través del circuito cerrado. Las dimensiones de los tres reactores son las indicadas en la tabla 6.1.

| | Diámetro interno (cm) | Volumen (L) | Área de sección transversal vertical (cm ²) | Altura (cm) |
|-----------|--------------------------|----------------|--|----------------|
| Reactor 1 | 2.55 | 0.5 | 249.6 | 98 |
| Reactor 2 | 7.60 | 0.5 | 83.6 | 11 |
| Reactor 3 | 15.00 | 3.0 | 255 | 17 |

Tabla 6.1. Características geométricas de los reactores cilíndricos.

Los tres reactores se sitúan en el exterior expuestos a la radiación solar (PSA, Almería) y evitando la proyección de sombras entre ellos. Se ponen en posición vertical y perfectamente alineados en dirección Este-Oeste y de cara al Sur. En tal caso, el área considerada como iluminada es la sección transversal, tomada en dirección vertical, de cada cilindro ya que no se usa ningún reflector para concentrar la radiación.

Al principio del experimento, el agua, junto con las concentraciones deseadas de pesticida y catalizador se mezclan homogéneamente mediante agitación normal. Cuando los experimentos están destinados a evaluar el efecto del tamaño medio de partícula, la suspensión se preparó mediante el protocolo de ultrasonidos (Capítulo 2, epígrafe 2.5.1). La disolución de pesticida y la suspensión de catalizador se llevan a cabo en la oscuridad empleando una cubierta negra durante la preparación, para luego quitarla e iniciar el experimento con la correcta exposición al sol. Durante los experimentos las suspensiones estaban en continua agitación para asegurar la homogeneidad de las suspensiones y de la exposición a la radiación. Además, todos los experimentos se realizaron en parejas (duplicado) para asegurar la reproducibilidad del experimento y de los resultados. Las medidas de concentración de pesticida (Imidacloprid) se hace con el equipo HPLC, y las de Carbono Orgánico Total con el de TOC, descritos en el epígrafe 2.3.6 del capítulo 2 (“Materiales y Métodos Experimentales”).

6.4.2. EVALUACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA

Como ya se ha indicado en el apartado 2.5.1. (“Preparación de suspensiones”), una de las grandes diferencias entre el TiO_2 como polvo en seco y el TiO_2 como partículas dispersadas en un medio acuoso es el tamaño medio de partícula que presenta en sendas condiciones. Mientras que las fotos de microscopía electrónica de transmisión (TEM) indican que las partículas tienen un tamaño de 30-40 nm, la espectroscopía de fotocorrelación (PCS) de la dispersión en medio acuoso muestra tamaños de partícula (o agregado de partículas más pequeñas) un orden de magnitud superior (Fig. 2.34 y 2.35, capítulo 2).

A pesar de que se conoce el comportamiento del tamaño medio de partícula en ambas condiciones de dispersión del sistema, se prepararon las suspensiones de partículas para estos experimentos con los dos protocolos descritos en el apartado 2.5.1. (agitación y ultrasonidos) y en presencia del orgánico empleado, Imidacloprid a 50 mg/L.

Las medidas se llevaron a cabo con las distintas concentraciones de TiO_2 empleadas (50, 200 y 500 mg/L) y en las diferentes condiciones de pH que se alcanzan durante el experimento de degradación fotocatalítica (desde pH 5 hasta 2.5). El tamaño medio de partícula se mantuvo constante durante más de 53 horas. Los resultados pueden observarse en la figura 6.6, donde las barras de error representan el error estadístico de las medidas de tamaño promediadas para cada condición experimental evaluada. En su interior aparece una gráfica de distribución de tamaños de partícula en la suspensión dispersada por ultrasonidos a pH 5 durante una medida por PCS, la cual da una idea de la polidispersidad del sistema en dichas condiciones.

Estos resultados muestran la clara influencia que tiene la preparación de la suspensión sobre el área que las partículas de catalizador exponen durante el proceso de fotocatalisis. Las partículas de menor tamaño son las dispersadas mediante la aplicación de ultrasonidos, en comparación con las preparadas por agitación, independientemente del pH del medio. Por ello, las suspensiones de partículas pequeñas ofrecen un área superficial al menos cuatro veces superior que las otras. Por tanto, se espera una eficiencia fotocatalítica superior de las primeras en comparación con las segundas.

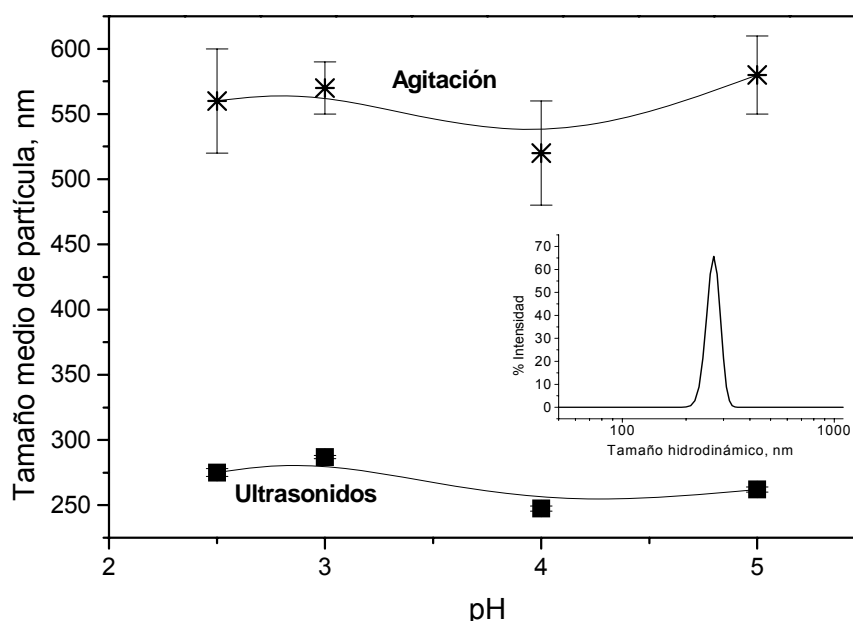


Figura 6.6. Tamaño medio de partícula en función del pH. Suspensión dispersada por agitación y por ultrasonidos. Fig. interior: distribución de tamaños de muestra sonicada y pH 5.

La evaluación de la degradación fotocatalítica debe hacerse en función de la cantidad de energía UV recibida por el foto-reactor tal y como se ha explicado anteriormente (Ec. 6.15). Teniendo en cuenta las consideraciones del epígrafe 2.4.4 sobre cálculos de velocidad de reacción (capítulo 2) y que se utiliza la magnitud $(E/S)_{UV}$ para evaluar estos procesos, la velocidad de degradación en los estados iniciales de la fotorreacción viene dada por r_0 (Ec. 6.16) en términos de $mg \cdot L^{-1} \cdot m^2 \cdot kJ^{-1}$.

$$r_{UV,0} = - \left(\frac{\Delta C}{\Delta (E/S)_{UV}} \right)_0 \quad (6.16)$$

Además, se utiliza para comparar con la anterior la constante “ k_{ap} ” de la expresión (6.17) procedente de la aproximación del modelo de Langmuir-Hinshelwood al caso de concentraciones iniciales de sustrato muy bajas, tomando como variable independiente la cantidad de radiación UV global por unidad de superficie.

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} \right) = k_{ap} \cdot (E/S)_{UV} \quad (6.17)$$

6.4.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los resultados de los experimentos de degradación fotocatalítica llevados a cabo con el reactor 1 y las tres concentraciones de catalizador (50, 200 y 500 mg/L) en condiciones de partículas dispersadas por ultrasonidos y por agitación se muestran respectivamente en las figuras 6.7, 6.8 y 6.9. En ellas se presenta la disminución de concentración de Imidacloprid (C, Fig. izquierda), y de Carbono Orgánico Total (COT, Fig. derecha), en función de la densidad superficial de energía global UV procedente del sol.

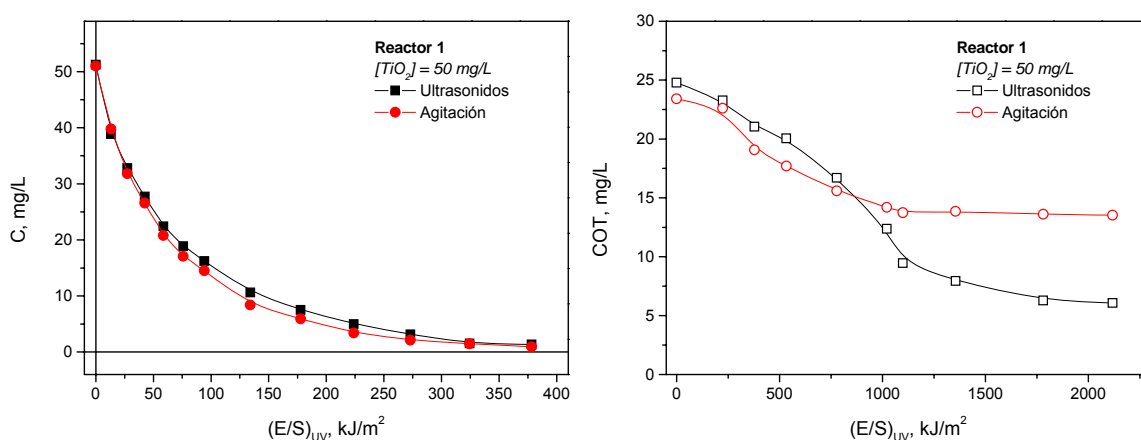


Figura 6.7. Degradación fotocatalítica de Imidacloprid en el reactor 1, $[TiO_2] = 50 \text{ mg/L}$, con partículas dispersadas por agitación y ultrasonidos. Degradación de sustrato (izda.) y disminución de COT (dcha.).

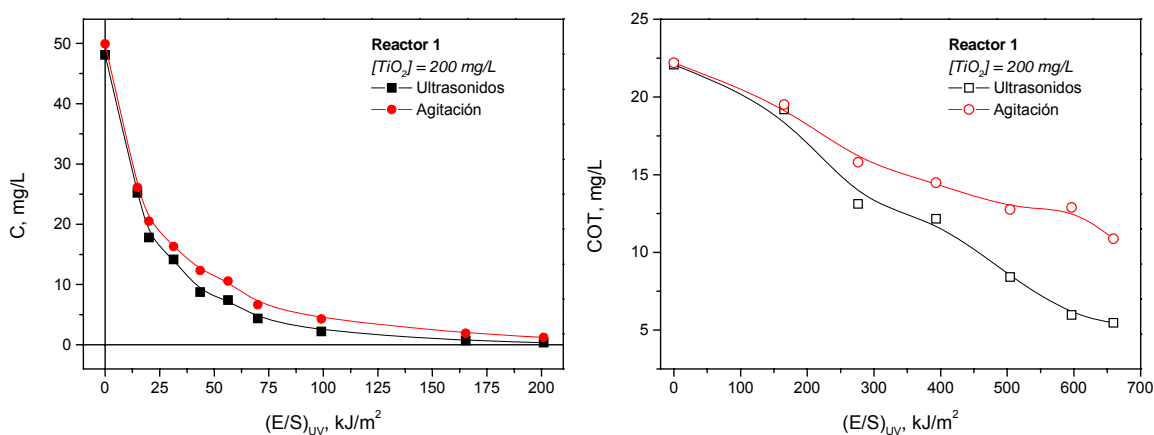


Figura 6.8. Degradación fotocatalítica de Imidacloprid en el reactor 1, $[TiO_2] = 200 \text{ mg/L}$, con partículas dispersadas por agitación y ultrasonidos. Degradación de sustrato (izda.) y disminución de COT (dcha.).

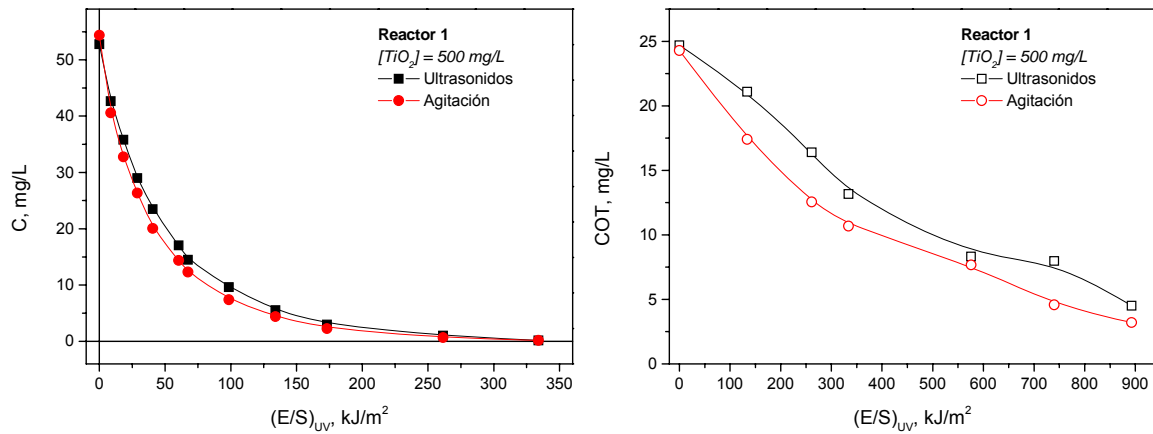


Figura 6.9. Degradación fotocatalítica de Imidacloprid en el reactor 1, $[TiO_2] = 500 \text{ mg/L}$, con partículas dispersadas por agitación y ultrasonidos. Degradación de sustrato (izda.) y disminución de COT (dcha.).

En las figuras 6.10, 6.11 y 6.12 se muestran de igual forma los resultados obtenidos en el reactor 2 con las concentraciones respectivas 50, 200 y 500 mg/L de TiO_2 .

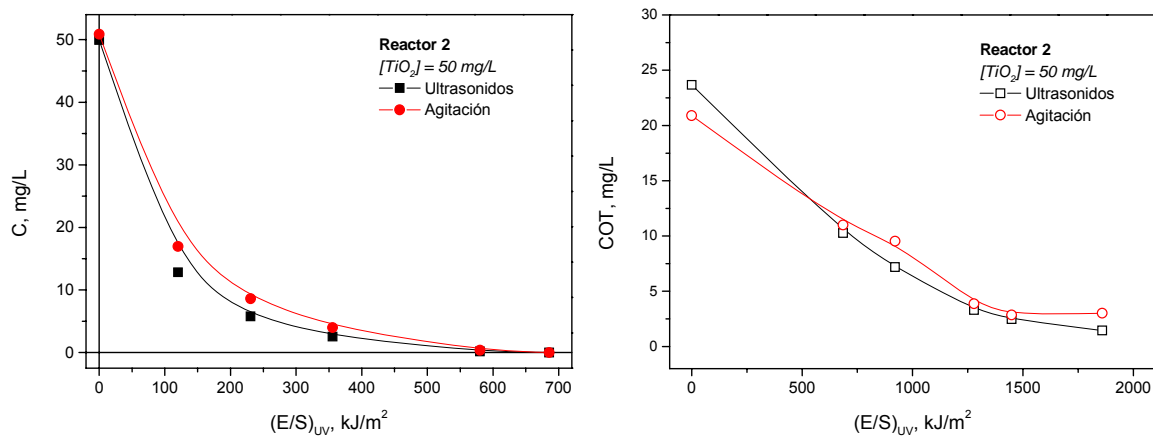


Figura 6.10. Degradación fotocatalítica de Imidacloprid en el reactor 2, $[TiO_2] = 50 \text{ mg/L}$, con partículas dispersadas por agitación y ultrasonidos. Degradación de sustrato (izda.) y disminución de COT (dcha.).

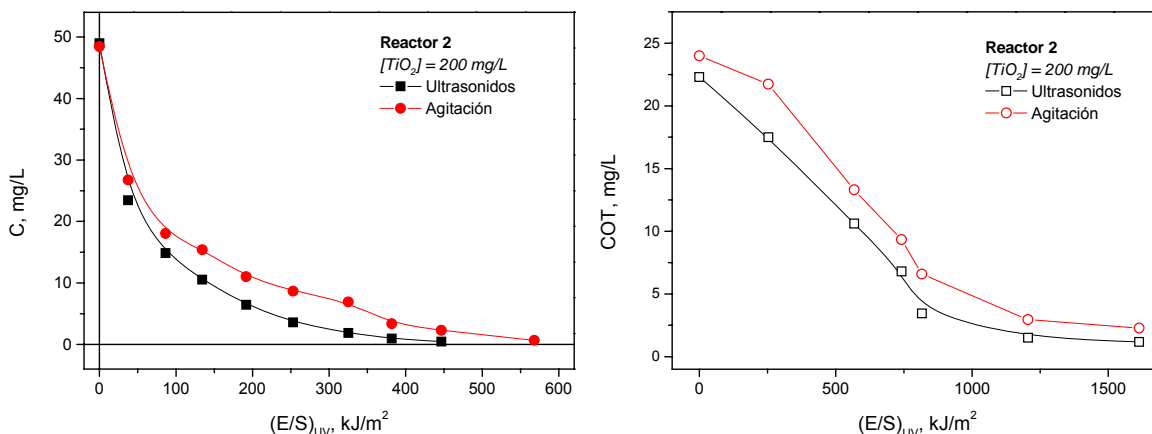


Figura 6.11. Degradación fotocatalítica de Imidacloprid en el reactor 2, [TiO₂] = 200 mg/L, con partículas dispersadas por agitación y ultrasonidos. Degradación de sustrato (izda.) y disminución de COT (dcha.).

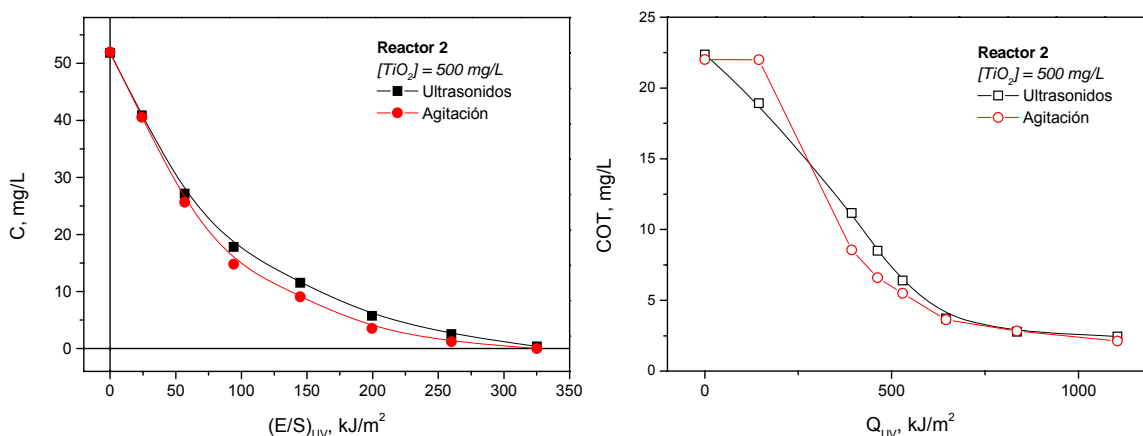


Figura 6.12. Degradación fotocatalítica de Imidacloprid en el reactor 2, [TiO₂] = 500 mg/L, con partículas dispersadas por agitación y ultrasonidos. Degradación de sustrato (izda.) y disminución de COT (dcha.).

Finalmente, los resultados del reactor 3 para concentraciones de TiO₂ de 50 y 200 mg/L respectivamente vienen dadas por figuras 6.13 y 6.14.

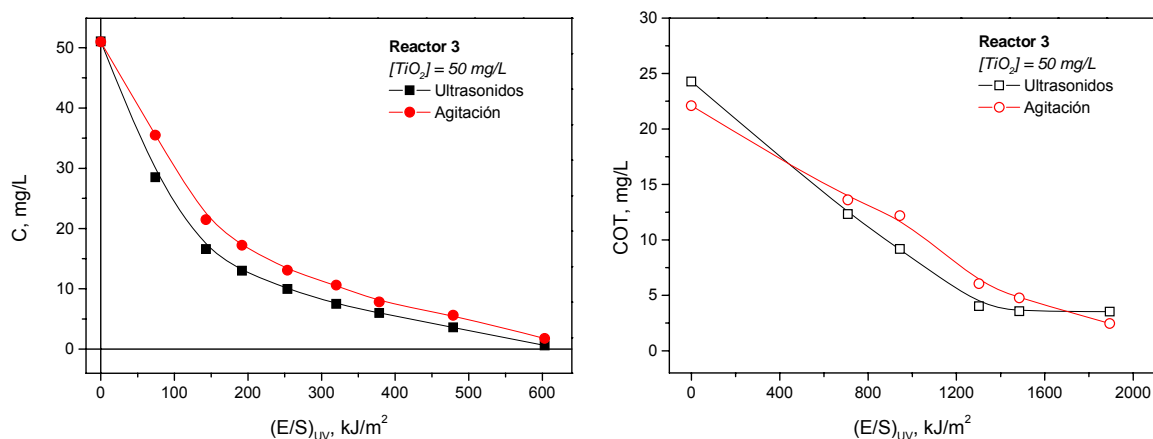


Figura 6.13. Degradación fotocatalítica de Imidacloprid en el reactor 3, $[TiO_2] = 50 \text{ mg/L}$, con partículas dispersadas por agitación y ultrasonidos. Degradación de sustrato (izda.) y disminución de COT (dcha.).

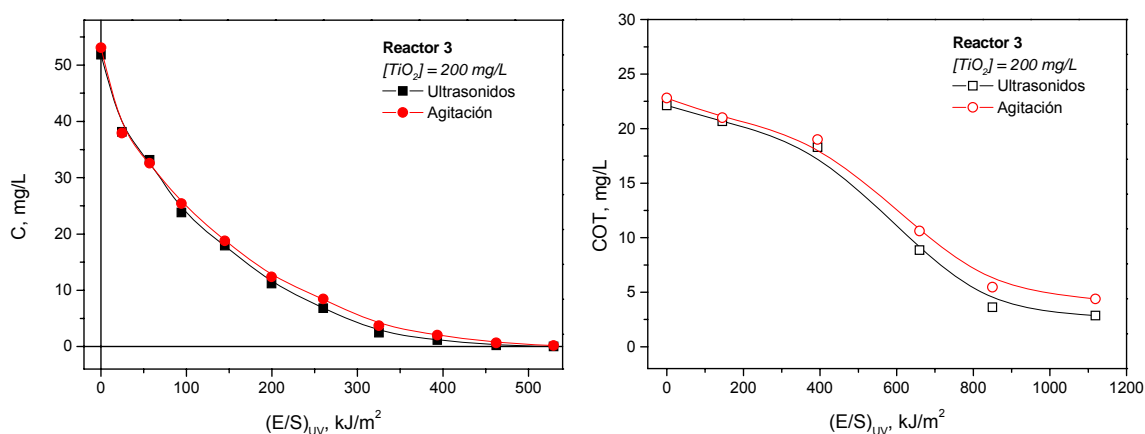


Figura 6.14. Degradación fotocatalítica de Imidacloprid en el reactor 3, $[TiO_2] = 200 \text{ mg/L}$, con partículas dispersadas por agitación y ultrasonidos. Degradación de sustrato (izda.) y disminución de COT (dcha.).

Los cálculos de la velocidad inicial de degradación ($r_{UV,0}$) se hacen con ajuste lineal de los primeros estados del proceso de fotocatalisis y los de la constante k_{ap} mediante el ajuste lineal de $\ln(C/C_0)$ frente a $(E/S)_{UV}$. En las figuras (6.15.a) y (6.15.b) se muestran los resultados de la degradación fotocatalítica del reactor 2 con partículas de distintos tamaños, unas de 300 nm de tamaño medio (ultrasonidos) y otras de 550 nm (agitación) a una concentración de TiO_2 de 200 mg/L. En la misma se pueden observar los ajustes lineales antes mencionados. De ella se deduce la importancia de evaluar los resultados utilizando más de un parámetro, en este caso $r_{UV,0}$ y k_{ap} . Las pequeñas diferencias

observadas al comparar los valores de $r_{UV,0}$ son más evidentes cuando se evalúa la constante k_{ap} . Por tanto, se utilizan ambos parámetros para estudiar el comportamiento de los distintos sistemas. Además, en esta misma figura (Fig. 6.15.a), se analiza la desaparición del Imidacloprid por fotólisis, experimento que se llevó a cabo durante un periodo de tiempo muy superior al de todos los experimentos de fotocatalisis. Se observa que la desaparición de Imidacloprid en los experimentos de fotocatalisis es debida casi exclusivamente a la fotocatalisis solar con TiO_2 .

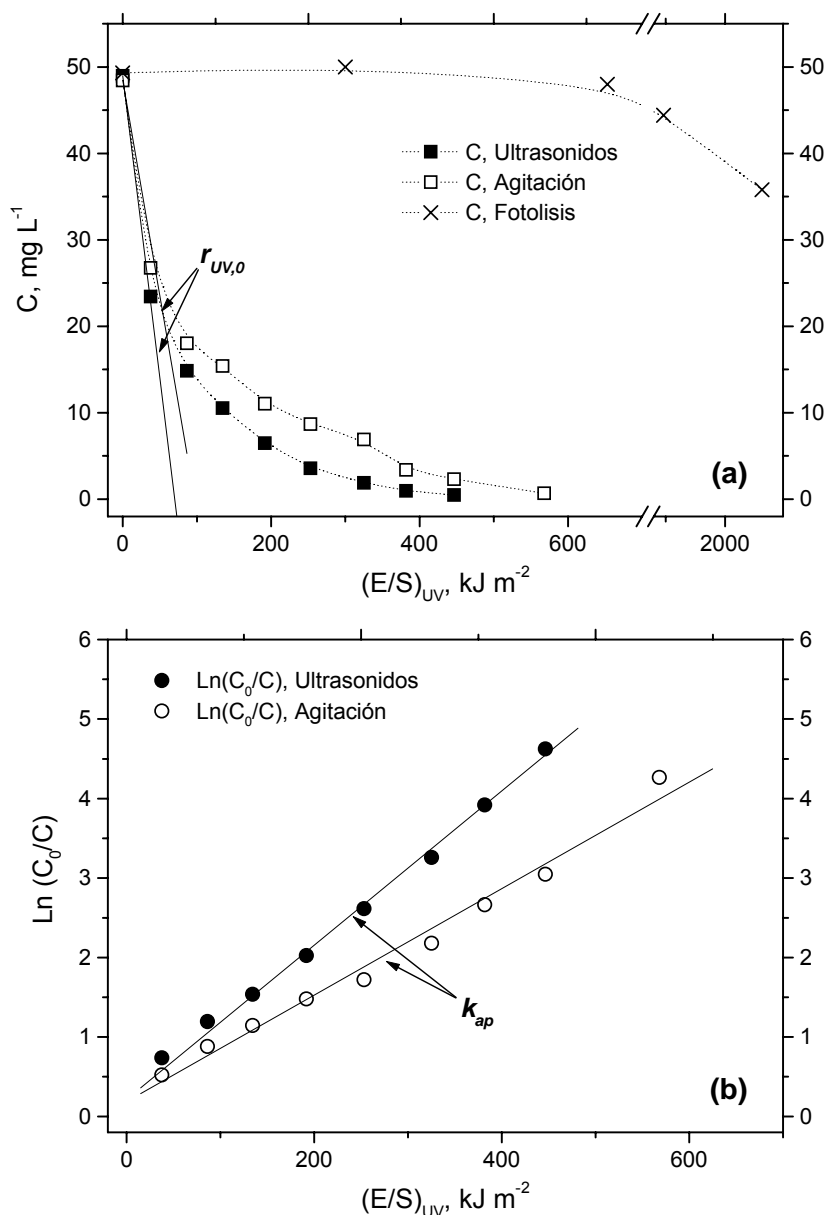


Figura 6.15. (a) Determinación de $r_{UV,0}$ en la degradación Imidacloprid (Reactor 2, $[TiO_2]=0.2$ g/L, partículas dispersadas por agitación y ultrasonidos). Fotólisis de Imidacloprid. **(b)** $\ln(C_0/C)$ frente a $(E/S)_{UV}$ y determinación de k_{ap} .

La figura 6.16 representa las velocidades iniciales calculadas según la ecuación (6.16). La influencia de aplicar dos protocolos distintos de dispersión de las partículas de TiO_2 y de utilizar las diferentes concentraciones de catalizador se ve reflejada en las velocidades de degradación de esta figura.

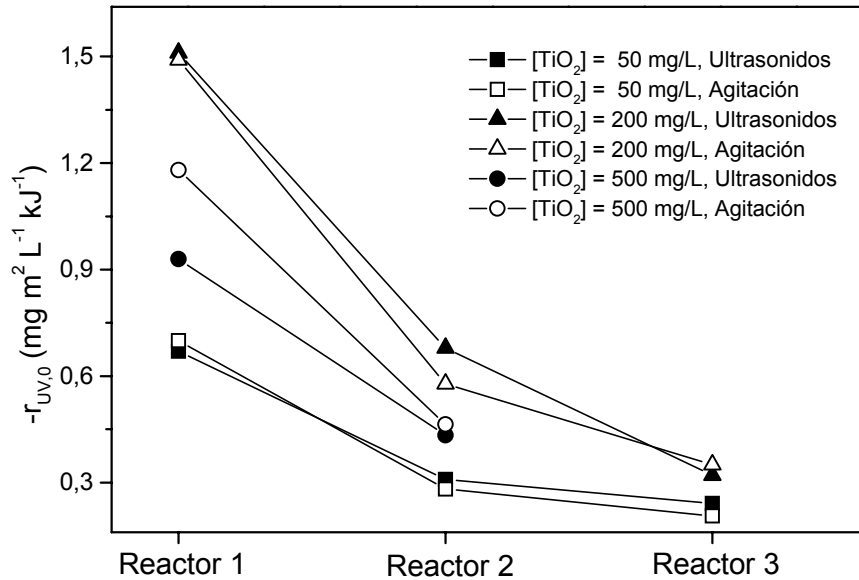


Figura 6.16. Velocidad inicial de degradación de Imidacloprid ($r_{UV,0}$) en 3 reactores distintos con $[\text{TiO}_2] = 50, 200$ y 500 mg/L. Comparación entre partículas dispersadas por agitación (símbolos huecos) y ultrasonidos (símbolos rellenos).

Del mismo modo, los resultados obtenidos pueden tratarse según la ecuación (6.17) para dar lugar a una constante aparente de degradación (k_{ap}) de cada sistema, tal como aparece en la figura 6.17. Se observa en ambas figuras que el efecto que produce la modificación de las condiciones experimentales evaluadas sobre los momentos iniciales de la fotocátalisis ($r_{UV,0}$) y sobre la degradación total del sustrato (k_{ap}) es muy similar.

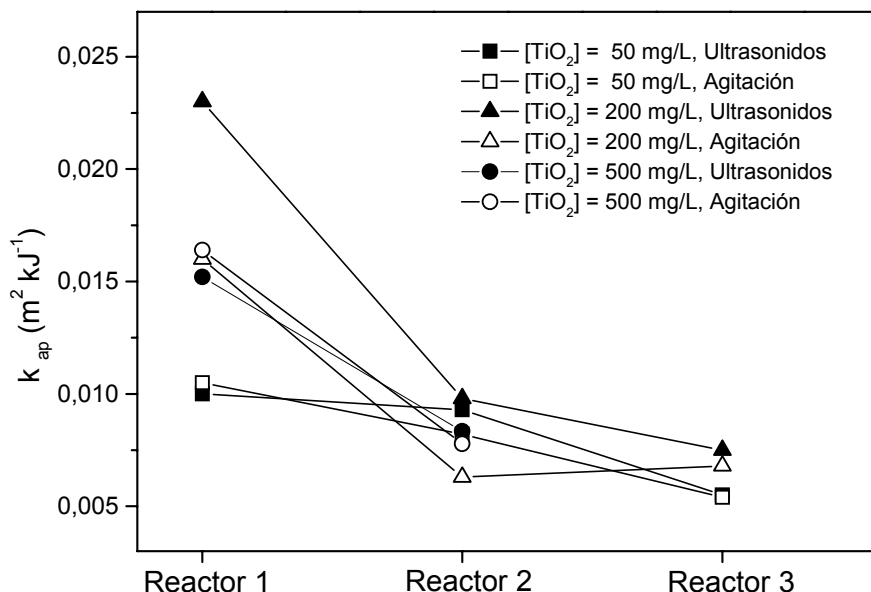


Figura 6.17. Constante cinética de primer orden, k_{ap} , de la degradación de Imidacloprid en 3 reactores distintos con $[TiO_2] = 50, 200$ y 500 mg/L. Comparación entre partículas dispersadas por agitación (símbolos huecos) y ultrasonidos (símbolos rellenos).

Mineralización del contaminante

La cantidad de energía UV por metro cuadrado necesaria para mineralizar el 50% del Carbono Orgánico Total (COT, mg/L) en cada reactor y para cada concentración de catalizador (agitación y ultrasonidos) se presenta en la figura 6.18, simbolizado como $Q_{COT,50\%}$. La disminución de un 50% del COT inicial se puede utilizar como otro parámetro de referencia para comparar todos los experimentos realizados. Los resultados de $Q_{COT,50\%}$ muestran un comportamiento coherente con los mostrados en las figuras 6.16 y 6.17.

Las condiciones experimentales que ofrecen las mejores velocidades de degradación son las que aportan valores más pequeños de $Q_{COT,50\%}$, aunque la cinética de la reacción en la disminución de la concentración de sustrato (C) y del Carbono Orgánico Total (COT) presentan comportamientos muy diferentes, tal y como puede observarse en las gráficas del lado derecho de las figuras 6.7 a 6.14. Como es de esperar, la mineralización producida mediante partículas más pequeñas, dispersadas por ultrasonidos, es más rápida para casi todas las concentraciones de catalizador en comparación con las partículas de mayor tamaño.

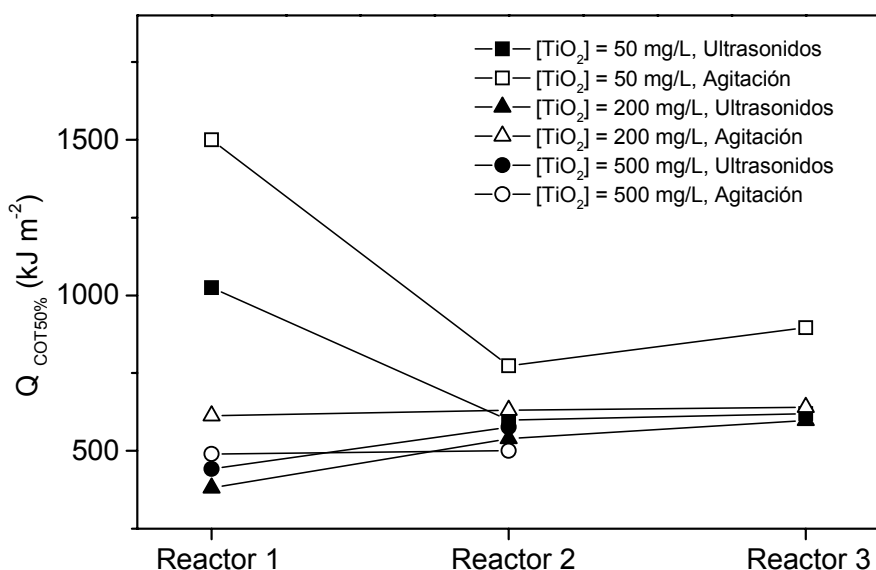


Figura 6.18. $Q_{COT,50\%}$ de la mineralización de Imidacloprid en 3 reactores distintos con $[\text{TiO}_2] = 50, 200$ y 500 mg/L . Comparación entre partículas dispersadas por agitación (símbolos huecos) y ultrasonidos (símbolos rellenos).

6.4.4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Efecto del tamaño de partícula

La figura 6.15 muestra que las suspensiones dispersadas por ultrasonidos producen mayores velocidades de degradación si se comparan con las suspensiones preparadas por agitación, de acuerdo con los estudios teóricos de Gerischer acerca del radio del catalizador [Gerischer, 1995]. En el caso que ocupa este trabajo, el sistema Degussa P25 no permite hablar en términos de radio de partícula debido a la forma de las partículas más pequeñas (20-40 nm) y al modo en que estas se aglomeran en presencia de un medio acuoso para formar "partículas" de mayor tamaño (300, 600 nm), las cuales no son en absoluto esféricas, ni constituyen sistemas monodispersos. El tamaño medio hidrodinámico, obtenido por medidas de PCS (Fig. 6.6), es de nuevo una referencia del tamaño de la partícula o agregado de partículas cuando éstas se hallan en el medio líquido. Este tamaño medio puede asimilarse al diámetro de las mismas, si fuesen esféricas, en las diferentes condiciones experimentales. Por ello, aquí se asume que el radio de la partícula y su tamaño medio son similares [Gerischer, 1995].

Como se ha indicado anteriormente, la velocidad inicial de degradación ($r_{UV,0}$) no debe ser el único parámetro para comparaciones entre los distintos ensayos, ya que las diferencias se acusan a lo largo de todo el experimento y no sólo en los instantes iniciales de la cinética. Además, la región lineal de la curva “*Concentración de sustrato (C) frente a Radiación UV incidente ((E/S)_{UV})*” es muy pequeña (dura muy poco tiempo) si se compara con el resto del experimento. Por lo que los resultados de $r_{UV,0}$ se pueden tomar únicamente como un indicador de la eficiencia del proceso objeto de estudio, que debe ir acompañado de un estudio más detallado.

Por todo ello, se define y utiliza la constante de velocidad aparente de las reacciones de primer orden (k_{ap}) cuando se representa “*Ln(C₀/C) frente a Radiación UV incidente ((E/S)_{UV})*”, que tiene en cuenta todo el experimento. Por tanto, las pequeñas diferencias observadas con la velocidad $r_{UV,0}$ se ven amplificadas si se comparan las constantes cinéticas k_{ap} . Este efecto se puede analizar en la figura 6.17, que claramente muestra que las partículas de menor tamaño ofrecen una mayor eficiencia fotocatalítica que las más grandes en los reactores 1, 2 y 3 cuando la concentración de TiO₂ es de 200 mg/L. Para las otras concentraciones de catalizador (50 y 500 mg/L) no se observan diferencias significativas entre partículas de 300 nm y de 550 nm en ninguno de los reactores probados. El tamaño de partícula afecta o se manifiesta de forma clara sólo en el caso particular de 200 mg/L. Tal y como se verá más adelante, esto ocurre por la correlación existente entre tamaño de partícula, concentración de catalizador y diámetro del reactor, de modo que entre los tres determinan las condiciones de paso de luz a través de la suspensión TiO₂ en unas condiciones experimentales determinadas.

Efecto del diámetro del reactor

La influencia de los distintos reactores ensayados, con la misma simetría pero distintas dimensiones, se ve claramente en las figuras 6.16, 6.17 y 6.18. En ellas se observa que para todas las concentraciones de TiO₂ e independientemente del tamaño de partícula, los procesos fotocatalíticos son mucho más eficientes en el reactor 1 que en los otros dos reactores. Para una concentración dada de catalizador el reactor 1, su velocidad de degradación ($r_{Q,0}$) y su constante k_{ap} es más alta que en los otros casos. Por otro lado, los reactores 2 y 3 presentan valores de velocidad inicial de reacción y constante cinética muy similares entre sí y para cualquier concentración de TiO₂, aunque el reactor 3 es ligeramente peor que el 2, en las condiciones estudiadas.

Efecto de la concentración de TiO₂

Según las gráficas 6.16 y 6.17, cuando se emplean los ultrasonidos para dispersar las muestras, la mejor concentración es 200 mg/L. El experimento realizado con 50 mg/L de TiO₂ en el reactor 1 es muy lento. En los reactores 2 y 3, para la misma concentración de catalizador (50 mg/L), su alta longitud de paso hace que los fotones entrantes sean absorbidos en su mayoría y puedan producir fotocátalisis de eficiencia similar. Aunque la concentración de TiO₂ sea relativamente baja.

Cuando la concentración de catalizador es 500 mg/L, la atenuación de la radiación UV presenta el efecto opuesto ya que el número de partículas es muy elevado, los fotones son absorbidos en una sección del reactor cuyo espesor es inferior al menor de los diámetros.

Relación entre tamaño de partícula, diámetro del reactor y concentración de TiO₂

Existe una gran cantidad de trabajos acerca de la influencia de la concentración de catalizador en la eficiencia de la fotocátalisis. Aunque su enfoque es muy distinto al adoptado en este trabajo, se concluye de todos ellos que la forma en que la radiación incidente en el reactor y la longitud de paso de los fotones (o paso óptico) dentro del mismo son parámetros fundamentales a la hora de determinar la concentración óptima de catalizador:

- Cuando la radiación procede de una fuente interna al reactor, mediante lámpara, y el paso óptico es pequeño (1-2 cm max.), la velocidad máxima de degradación se obtiene para concentraciones de 1-2 g/L de TiO₂ [Al-Ekabi y Serpone, 1988; Serpone y col., 1993; Ahmed y Ollis, 1999; Al-Sayyed y col., 1991; Minero y col., 1991, 1993; Okamoto y col., 1985; Tseng y Huang, 1991].
- Si la fuente de radiación es externa y el paso óptico es de varios centímetros, como ocurre en reactores solares, la concentración de TiO₂ ha de ser de varios cientos de mg/L [Blanco y Malato, 2003; Augugliaro y col., 1991; Ollis, 1991; Pacheco y col., 1990; Turchi y Mehos, 1994].

De los trabajos anteriores, sólo los reactores de Ahmed y Ollis [Ahmed y Ollis, 1999] y de Pacheco [Pacheco y col., 1990] son iluminados por radiación solar UV. En todos los casos descritos se produce un efecto significativo de “apantallamiento” de la luz por el TiO₂ si la concentración es muy alta (>1g/L). Entonces, la velocidad de reacción

disminuye debido a la excesiva opacidad del medio, lo cual provoca una deficiente iluminación del catalizador que se encuentre en la zona más alejada del punto o foco emisor de luz.

Según la experiencia de Ollis con reactores de tipo cilíndrico [Ollis, 1991], 1 g/L de catalizador reduce la transmisividad a cero en un recorrido de 1 cm. Por tanto, para los reactores aquí utilizados, debe encontrarse experimentalmente una concentración óptima de catalizador que dependa del diámetro. Pero no es necesario probar concentraciones superiores a 1 g/L, si lo que interesa es trabajar con reactores solares de pocos centímetros de diámetro [Minero y *col.*, 1996; Malato, 1999b].

Aunque el objetivo de este trabajo no es evaluar la pérdida de radiación dentro de la suspensión, este efecto resulta ser uno de los más importantes a la hora de interpretar los resultados. Cuando la concentración de catalizador es muy elevada, la turbidez impide que la radiación atraviese la suspensión más allá de una cierta distancia en el interior del reactor, lo cual no deja de ser una justificación cualitativa de lo que ocurre durante la fotocatalisis. El porcentaje de fotones absorbidos por la suspensión y el porcentaje dispersado por las partículas de TiO₂ es un problema difícil que no puede resolverse experimentalmente muy a menudo [Serpone y *col.*, 1996] pero puede ser estimado [Cassano y Alfano, 2000; Giménez y *col.*, 1997; Curcó y *col.*, 1996].

El comportamiento óptico de las dispersiones coloidales de TiO₂ Degussa P25 ha sido estudiado con anterioridad por Cassano y Alfano. Estos autores determinan experimentalmente los coeficientes de dispersión y de extinción de dichas suspensiones a longitudes de onda entre 275 nm y 405 nm (Fig. 6.19), y la relación entre ellos viene dada por la expresión (6.18) [Cassano y Alfano, 2000].

$$\text{Coef. Extinción } (\lambda) = \text{Coef. Absorción } (\lambda) + \text{Coef. Dispersión } (\lambda) \quad (6.18)$$

Teniendo en cuenta el coeficiente de extinción estimado por Cassano y Alfano y la concentración del catalizador, se puede determinar de forma aproximada la longitud de paso óptico que pueden penetrar los fotones UV dentro de la suspensión. Para cada longitud de onda (λ) y una longitud de paso óptico (L), la relación entre la absorbancia a dicha longitud de onda ($Abs(\lambda)$), la concentración de catalizador ($[TiO_2]$) y el coeficiente de extinción ($\beta^*(\lambda)$) viene dada por la ecuación (6.19). Y la definición de la absorbancia la relaciona con la intensidad de radiación incidente (I_0) y la intensidad luz que sale después

de atravesar la suspensión (I) para cada longitud de onda, tal como indica la ecuación (6.20).

$$\text{Abs}(\lambda) = \frac{L \cdot [\text{TiO}_2] \cdot \beta^*(\lambda)}{2.303} \quad (6.19)$$

$$\text{Abs}(\lambda) = -\text{Ln} \left(\frac{I_\lambda}{I_{0,\lambda}} \right) \quad (6.20)$$

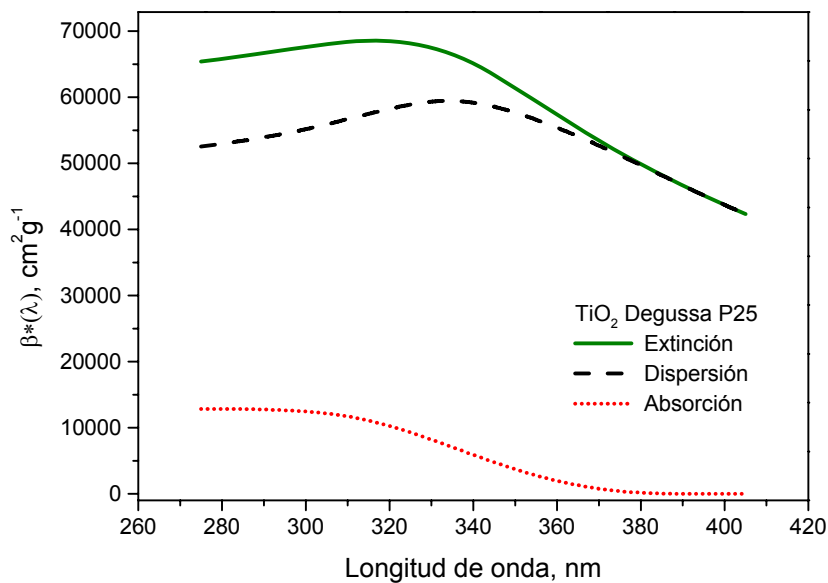


Figura 6.19. Coeficientes de extinción, absorción y dispersión de TiO_2 Degussa P25. (Datos tomados de [Cassano y Alfano, 2000]).

Hagamos algunos cálculos en el caso particular de una longitud de onda de 375 nm, siendo el coeficiente de extinción $51300 \text{ cm}^2/\text{g}$ para muestras de TiO_2 Degussa P25 preparadas mediante ultrasonidos [Cassano y Alfano, 2000]. Asumiendo que la radiación incidente se extingue un 99% dentro del reactor ($I = 0.01 \cdot I_0$) la longitud de paso óptico necesaria para que eso ocurra la simbolizamos como L_{99} . Este parámetro (L_{99}) nos da el paso óptico que ha de tener un reactor, a diferentes concentraciones de catalizador, para que “toda” (casi toda: 99%) la radiación incidente se quede en la suspensión. Utilizando las ecuaciones (6.19) y (6.20) se obtiene la expresión (6.21) para L_{99} .

$$L_{99} = \frac{10.606}{[\text{TiO}_2] \cdot \beta^*(\lambda)} \quad (6.21)$$

Los valores obtenidos, para el caso particular de 375 nm de longitud de onda, se encuentran en la tabla 6.2.

| $[TiO_2], \text{ mg/L}$ | $L_{99}, \text{ cm (375 nm)}$ |
|-------------------------|-------------------------------|
| 50 | 4.13 |
| 200 | 1.03 |
| 500 | 0.41 |

Tabla 6.2. Paso óptico del 99% de extinción (L_{99}) para distintas concentraciones de TiO_2 Degussa P25 y longitud de onda de 375 nm.

Si se tiene en cuenta la forma del espectro solar en la región UV (Fig. 6.20), especialmente en la que el TiO_2 es activo ($\lambda < 390 \text{ nm}$), se observa que el coeficiente β^* cambia en función de la longitud de onda.

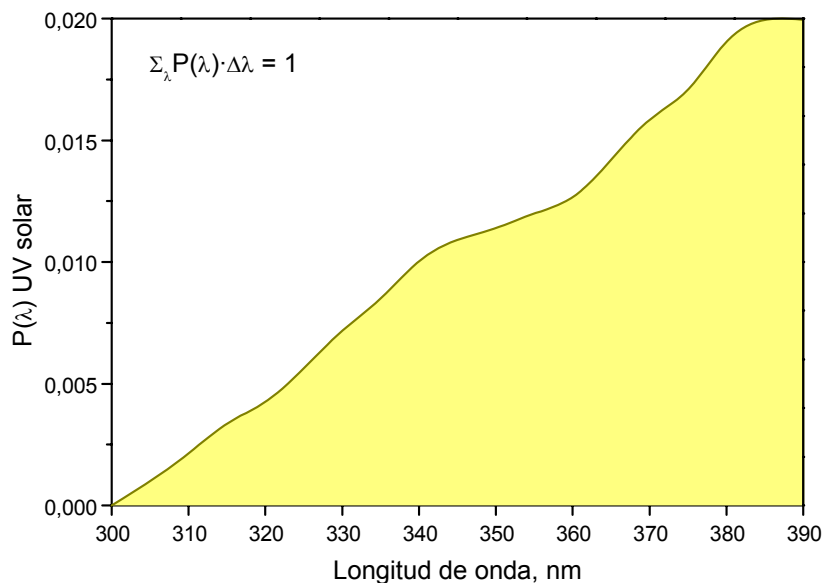


Figura 6.20. Distribución de probabilidad del espectro solar UV en la región $300 \text{ nm} < \lambda < 390 \text{ nm}$.

Utilizando la distribución del espectro UV solar o la función de probabilidad (Fig. 6.19) podemos obtener el valor promedio del coeficiente de extinción ($\overline{\beta^*}$) mediante la ecuación (6.22).

$$\overline{\beta^*} = \sum_{\lambda} \beta^*(\lambda) \cdot P(\lambda) \cdot \Delta\lambda \quad (6.22)$$

siendo $P(\lambda)$ la función de probabilidad normalizada de la radiación solar a una longitud de onda λ , es decir cumple: $\sum_{\lambda} P(\lambda) \cdot \Delta\lambda = 1$. En la figura 6.21 se observa la integración del coeficiente β^* que da lugar a un valor de $\overline{\beta^*} = 55350 \text{ cm}^2/\text{g}$.

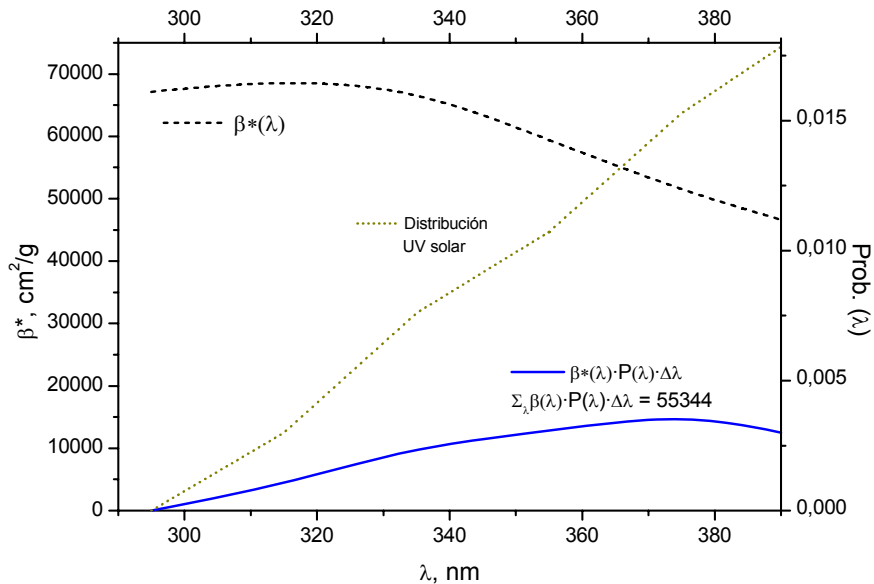


Figura 6.21. Coeficiente de extinción β^* frente a la longitud de onda (λ) y valor promedio $\overline{\beta^*}$ (izda.). Distribución de probabilidad del espectro solar UV (dcha.).

Teniendo en cuenta la probabilidad de todas las longitudes de onda del espectro solar UV inferior a 390 nm, los valores de L_{99} se obtienen mediante la ecuación (6.19) y el valor de $\overline{\beta^*}$, éstos aparecen en la tabla 6.3.

| $[\text{TiO}_2], \text{mg/L}$ | $L_{99}, \text{cm} (\overline{\beta^*})$ |
|-------------------------------|--|
| 50 | 3.83 |
| 200 | 0.95 |
| 500 | 0.38 |

Tabla 6.3. L_{99} para distintas concentraciones de TiO_2 promediado en el espectro solar UV

Los datos de la tabla 6.3 dan explicación a los resultados obtenidos en los reactores. El caso más extremo de los evaluados es el llevado a cabo a una concentración de catalizador de 50 mg/L en el reactor 1. Nótese que éste tiene un diámetro de tubo de 2.55

cm el cual es más pequeño aún que el valor L_{99} obtenido para éste. Por tanto, parte de los fotones atravesarán el reactor sin ser absorbidos. La velocidad de degradación será mayor cuando la concentración de TiO_2 sea de 200 mg/L y menor con 500 mg/L. A una concentración de 200 mg/L, la radiación penetrará más profundamente (0.95 cm) que con 500 mg/L (0.38 cm).

Los cálculos del volumen iluminado pueden aclarar un poco más estos resultados. Si se tiene en cuenta la geometría de la figura 6.22, se puede obtener la ecuación del área de la sección transversal de cada tubo que se halla iluminada (A_r) en función del paso óptico que las suspensiones presentan para cada concentración de TiO_2 (Ec. 6.23.a y 6.23.b).

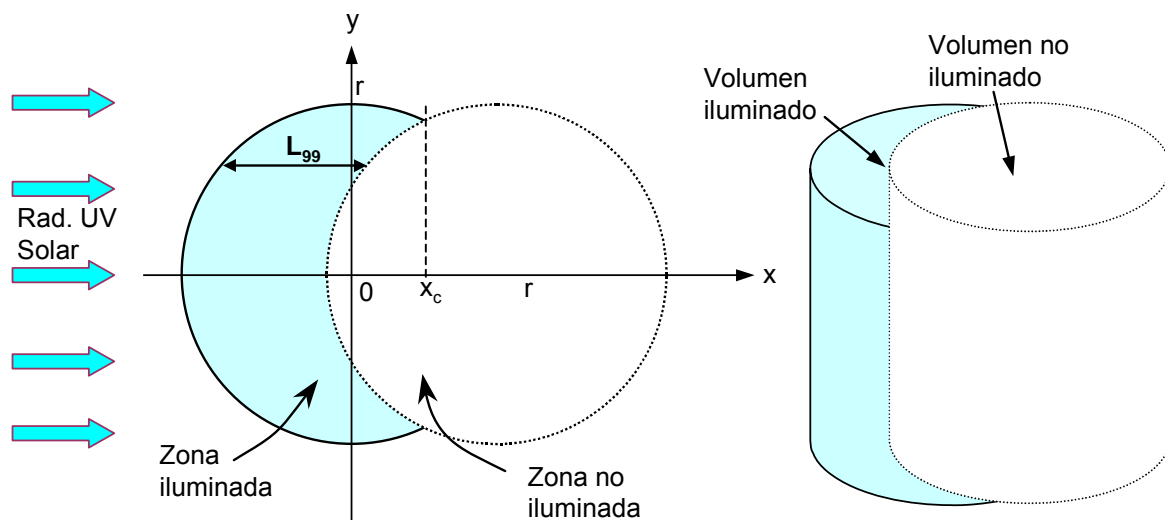


Figura 6.22. Esquema de volumen iluminado en un tubo.

$$A_r = x_c \sqrt{r^2 - x_c^2} - (x_c - L_{99}) \cdot \sqrt{r^2 - (x_c - L_{99})^2} + r^2 \left(\text{sen}^{-1} \left(\frac{x_c}{r} \right) - \text{sen}^{-1} \left(\frac{x_c - L_{99}}{r} \right) \right)$$

para $x_c > L_{99}$ (6.23.a)

$$A_r = x_c \sqrt{r^2 - x_c^2} - (x_c - L_{99}) \cdot \sqrt{r^2 - (x_c - L_{99})^2} + r^2 \left(\frac{\pi}{2} + \text{sen}^{-1} \left(\frac{x_c}{r} \right) - \text{sen}^{-1} \left(\frac{L_{99} - x_c}{r} \right) \right)$$

para $L_{99} > x_c$ (6.23.b)

De este modo, se obtiene una estimación de los volúmenes iluminados en cada reactor y para cada condición de trabajo (Tabla 6.4). Los reactores 2 y 3 tienen una relación *Paso óptico UV : Diámetro* muy baja, a cualquier concentración de TiO₂ evaluada, lo cual provoca una gran pérdida de volumen de reactor que pueda ser utilizado con eficiencia en la fotocátalisis, ya que sólo una parte del volumen total es iluminado. Por ejemplo, de los 200 mg/L de TiO₂ de suspensión (ultrasonidos) en un volumen total de 500 cm³ del reactor 2, sólo 308cm³ se encuentran iluminados, mientras que en el reactor 3 tan sólo se iluminan 182 cm³ de 3000 cm³ de volumen total.

| | REACTOR 1 | | | REACTOR 2 | | | REACTOR 3 | | |
|--|--------------|-------|-------|-----------|-------|-------|-----------|------|------|
| Diámetro, cm | 2.55 | | | 7.60 | | | 15.0 | | |
| A _{círculo} , cm ² | 5.11 | | | 45.4 | | | 177 | | |
| V _{tot.} , cm ³ | 500 | | | 500 | | | 3000 | | |
| [TiO ₂], mg/L | 50 | 200 | 500 | 50 | 200 | 500 | 50 | 200 | 500 |
| L ₉₉ , cm | 3.83 | 0.95 | 0.38 | 3.83 | 0.95 | 0.38 | 3.83 | 0.95 | 0.38 |
| A _{ilum.} , cm ² | 5.11* | 4.49 | 0.57 | 30.9 | 28.0 | 24.8 | 41.9 | 10.7 | 4.25 |
| V _{ilum.} , cm ³ | 500* | 440 | 56 | 340 | 308 | 273 | 713 | 182 | 72 |
| % V _{ilum.} /V _{tot} | 100%* | 88.0% | 11.2% | 68.2% | 61.7% | 54.7% | 23.7% | 6.1% | 2.4% |

Tabla 6.4. Área y volumen iluminados calculados para los reactores 1, 2 y 3 a distintas concentraciones de TiO₂ preparadas mediante ultrasonidos.

Todos los cálculos y estimaciones presentados se han llevado a cabo para muestras de TiO₂ dispersadas por ultrasonidos. Si se compara el comportamiento de dos suspensiones de catalizador que contienen la misma cantidad de catalizador pero se han preparado mediante métodos de dispersión diferentes (ultrasonidos y agitación), se encuentra que las muestras sonicadas son las más eficientes. Aunque en las muestras dispersadas por agitación la misma masa de catalizador se agrupa formando menor cantidad de agregados en comparación con las dispersiones sonicadas, las partículas de mayor tamaño apantallan más que las pequeñas. Esto podría justificar las menores eficiencias obtenidas cuando las muestras se preparan por dispersión.

Según lo estudiado hasta ahora, la mejor elección para un reactor cilíndrico será aquella en la que el diámetro de tubo sea igual a la máxima longitud de paso óptico de los

fotones en la suspensión de partículas. En la tabla 6.4, el caso marcado con letra negrita y asterisco en la tabla, es aparentemente el de mayor relación de volumen iluminado a volumen total ($V_{ilum.}/V_{tot.}$). Sin embargo, es un caso para el que se da una pérdida de los fotones que penetran en el reactor, debido a que la distancia recorrida por la radiación (L_{99}) es superior al diámetro del reactor. Por tanto, y según las estimaciones de volumen iluminado (tabla 6.4), en el reactor 1 con 200 mg/L se da la mayor aproximación entre longitud de paso óptico (promediado en las longitudes de onda del espectro UV solar) y el diámetro. Hecho que coincide con los hallazgos experimentales, ya que dicho reactor presenta experimentalmente las eficiencias más altas. Según las figuras 6.16, 6.17 y 6.18, en el reactor 1 se alcanzan las mayores velocidades de degradación. En particular, para ese caso la concentración óptima de TiO_2 es de 200 mg/L y aplicando ultrasonidos. La velocidad de degradación más baja corresponde a la concentración de 50 mg/L de catalizador.

En general, puede decirse que el tamaño de partícula afecta, entre otros factores, a la velocidad de degradación fotocatalítica. A 200 mg/L y en el reactor 1 se consigue un aumento de la velocidad de hasta un 30% disminuyendo el tamaño de partícula de 550 nm a 300 nm, ya que la suspensión de partículas más pequeñas ofrece en relación con las partículas de mayor tamaño 2.2 veces más área de catalizador. Aunque es importante destacar que cuanto menor sea el tamaño de partícula empleado, más problemas ofrece la suspensión para separar el catalizador de la disolución tras el tratamiento de fotocatalisis. Del mismo modo, es importante destacar que la relación volumen iluminado de suspensión frente a su volumen total es un parámetro crucial para optimizar la eficiencia del reactor. Esta relación ($\%V_{ilum.}/V_{tot.}$) se muestra en la tabla 6.4, para el caso de las muestras tratadas por ultrasonidos.

El diseño de un reactor solar, de acuerdo con los trabajos relacionados en la literatura [Blanco y Malato, 2003; Augugliaro y *col.*, 1991; Ollis, 1991; Pacheco y *col.*, 1990; Turchi y Mehos, 1994] y que se ha comprobado aquí mediante un procedimiento experimental, está relacionado con dos parámetros: concentración de TiO_2 y diámetro de reactor. Como el diámetro, en el caso de foto-reactores solares, suele ser de algunos centímetros (3-6 cm) por cuestiones fluido dinámicas y constructivas de los colectores solares [Blanco, 2002], únicamente es necesario optimizar la concentración de TiO_2 . Y esto es sencillo, ya que el intervalo a ensayar se restringe a algunos cientos de mg/L.

6.5. SEPARACIÓN Y REUSO DEL CATALIZADOR

Las partículas de semiconductor pueden utilizarse de dos modos distintos, bien dispersadas como suspensión o bien fijadas sobre un soporte [Blake, 2001; Pozzo y col., 1998]. Los sistemas coloidales presentan eficiencias fotocatalíticas muy superiores a las de los sistemas con el catalizador soportado a la hora de degradar casi cualquier tipo de molécula [Robert, y col., 1999].

La principal dificultad de trabajar con un semiconductor, que es insoluble y está constituido por partículas muy pequeñas (nm- μ m) en dispersión acuosa, es la dificultad que presentan a la hora de eliminarlo tras el tratamiento del agua. Además, siendo un catalizador, debe garantizarse la correcta redispersión de las mismas en el agua cuando se desee utilizar de nuevo.

La literatura sobre este tema muestra muy pocos trabajos [Blake, 1994-2001] referentes a procedimientos de recuperación del catalizador que sean rápidos, eficientes y baratos. Existen algunos trabajos de separación de catalizador a partir de suspensiones muy concentradas de TiO_2 [Li y Zhao, 1999; Xi y Geisen, 2001] mediante sistemas de filtración. Éstos métodos son, sin embargo, costosos debido a las propias membranas y por el consumo energético (costes de operación) que éstas requieren por la elevada presión que debe alcanzarse. Si la fotocatalisis ha de tener un futuro como método aplicado al tratamiento avanzado de aguas contaminadas de sustancias persistentes, deben reducirse los costes de operación todo lo posible [Blanco y Malato, 2003].

En esta parte del capítulo se demostrará que es posible utilizar suspensiones de catalizador obtener buenas eficiencias de degradación, pudiéndose retirar posteriormente el catalizador utilizando el procedimiento de sedimentación mostrado en el capítulo 5.

6.5.1. SEPARACIÓN DEL CATALIZADOR A ESCALA PILOTO

Los experimentos de fotocátalisis se han llevado a cabo en la planta piloto de fotocátalisis solar descrita en el capítulo 2 (“Materiales y Métodos Experimentales”). El compuesto modelo utilizado, tetracloroetileno (C_2Cl_4), se disuelve previamente en el agua del ensayo y luego se añade la cantidad necesaria de catalizador para tener una concentración de 200 mg- TiO_2/L . La agitación en oscuridad de la mezcla asegura la perfecta homogeneidad antes de exponer la disolución a la radiación solar. Durante la iluminación de la suspensión de TiO_2 con C_2Cl_4 en disolución se produce la degradación del compuesto a medida que transcurre el tiempo.

En cada experimento, la disolución contiene inicialmente 50 mg/L de tetracloroetileno. Las moléculas de tipo organoclorado se transforman a través de reacciones como las que se muestran en las ecuaciones (6.24.a) y (6.24.b) [Calza y col., 1997a y 1997b].



Calza y col. han demostrado que cuando se produce la degradación por fotocátalisis de compuestos orgánicos clorados, se generan de forma estequiométrica iones cloruro y, transcurrido un tiempo suficiente, la mineralización correspondiente también se completa [Calza y col., 1997a y 1997b]. En nuestro caso, la mineralización total de 50 mg/L de C_2Cl_4 generaría una concentración total de 42.8 mg/L de Cl^- . De este modo, determinando los iones cloruro en disolución se puede hacer un seguimiento de la degradación fotocatalítica del C_2Cl_4 .

El equipo de determinación de COT descrito en la sección 2.3.5 no nos permite medir muestras de compuestos volátiles, como el C_2Cl_4 . Durante la purga inicial con aire de la muestra acidificada para eliminar el carbono inorgánico, también se pierden los compuestos orgánicos volátiles. Por tanto, el resultado de COT es, en estos casos, poco fiable. Por ello, la mineralización del compuesto se evalúa únicamente midiendo los iones Cl^- por cromatografía iónica (epígrafe 2.3.7, capítulo 2). Teniendo en cuenta los resultados de Calza y col., podemos asumir que la mineralización total del compuesto se ha producido cuando se alcanza la concentración total esperada de iones cloruro (42.8 mg- Cl^-/L).

La determinación de la cantidad de radiación solar UV que entra al colector solar de la planta piloto por unidad de volumen se hace a través de los datos de UV global medida in situ y utilizando la ecuación (2.23), ya introducida y explicada en el epígrafe 2.4.4 del capítulo 2.

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + (t_n - t_{n-1})\overline{UV}_{G,n} \frac{A_r}{V_t} \quad (2.23)$$

Para cada periodo de tiempo de toma de muestra se calcula la cantidad de energía UV por unidad de volumen, en kJ/L, que ha entrado en el colector solar. Por tanto, la monitorización de los ensayos se hace como función de la energía total UV por unidad de volumen que recibió el foto-reactor para cada muestra analizada.

Aunque la sedimentación ya ha sido presentada en el capítulo 5 (“Sedimentación”), ahora se mostrarán junto con los de fotocátalisis otros resultados correspondientes a experimentos de sedimentación vinculados a la investigación del reuso fotocatalítico del TiO₂. Como ya se ha comentado, existen dos formas de producir sedimentación rápida en las suspensiones de partículas de TiO₂: modificando el pH del medio hasta el punto isoeléctrico o por adición de una alta concentración de electrolito. Se elige la primera por ser la más adecuada y compatible con el tratamiento de aguas, ya que no produce aguas con altas concentraciones de sal y el pH del agua resultante es neutro. Además de todo ello, resulta más económica.

Cuando un experimento de fotocátalisis de C₂Cl₄ (50 mg/L) se lleva a cabo y su mineralización se ha completado, la suspensión resultante contiene TiO₂ y una cierta cantidad de iones Cl⁻ (pH~3). Esta suspensión se lleva al tanque de sedimentación de la planta piloto de sedimentación (epígrafe 2.4.5, capítulo 2) de donde se toma un pequeño volumen de muestra (600 mL) para ensayar la sedimentación a escala de laboratorio. Una vez conocida la cantidad de NaOH necesaria para alcanzar el punto isoeléctrico en la muestra de laboratorio, se añade NaOH en el tanque de la planta piloto hasta conseguir el ajuste de pH y la sedimentación con éxito. Para comprobar la buena marcha de cada protocolo de sedimentación realizado se tomaron alícuotas del tanque a distintos tiempos para medir su absorbancia (800 nm) y verificar la ausencia de contenido sólido en las muestras, aunque la agregación de las partículas puede observarse a simple vista (Fig. 6.24).

Al final del protocolo de sedimentación se obtiene en el tanque una capa muy fina de sedimento y un gran volumen de sobrenadante acuoso. El sobrenadante es una suspensión muy diluida de TiO_2 en agua, que automáticamente se envía al sistema de microfiltración de la planta, donde la pequeña cantidad de TiO_2 que aún queda en el medio es retenido por las membranas y el agua resultante puede ser vertida. El catalizador sedimentado en el fondo del tanque se bombea hacia el reactor para evaluar su eficiencia en distintas etapas de reuso. Para ello, se utiliza el mismo compuesto orgánico, a la misma concentración inicial y en las mismas condiciones de trabajo del reactor (caudal, superficie irradiada, volumen total, etc.).

Todos los experimentos de sedimentación del catalizador llevados a cabo entre cada dos ensayos de fotocátalisis dieron resultados parecidos. En las gráficas de la figura 6.23 se observan resultados de dos casos de sedimentación durante los ensayos de reuso del catalizador. Como todos los experimentos de sedimentación tras cada fase de fotocátalisis se llevaron a cabo de la misma forma (ajustando a pH 7) y sus resultados fueron similares, aquí se muestran únicamente dos casos. Uno procedente de la primera sedimentación (Fig. 6.23 izquierda), y otro tras el tercer uso del catalizador (Fig. 6.23 derecha). La figura 6.24 muestra dos fotos de los agregados formados a pH 7 durante estos ensayos.

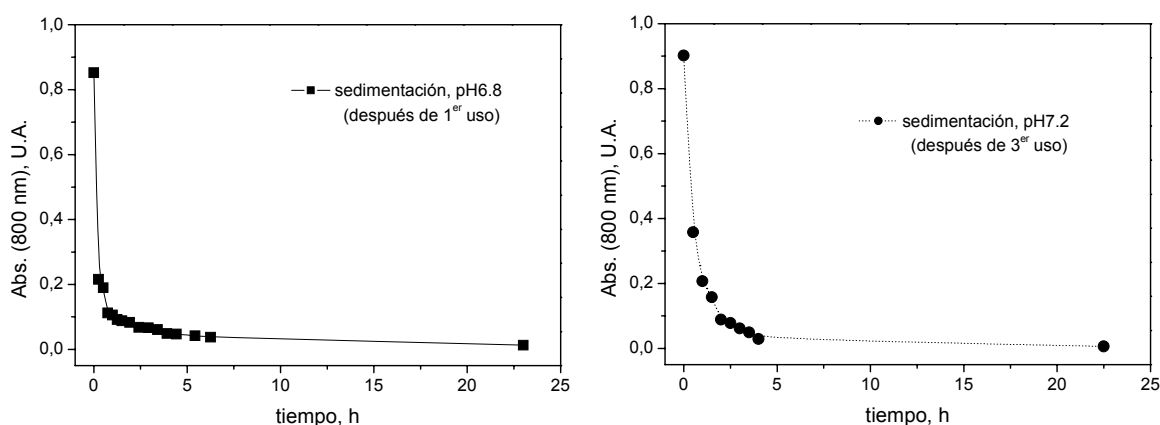


Figura 6.23. Sedimentación a escala piloto de TiO_2 . Después de completar el 1^{er} ciclo (izda.) y el 3^{er} ciclo de reuso fotocatalítico (dcha.).

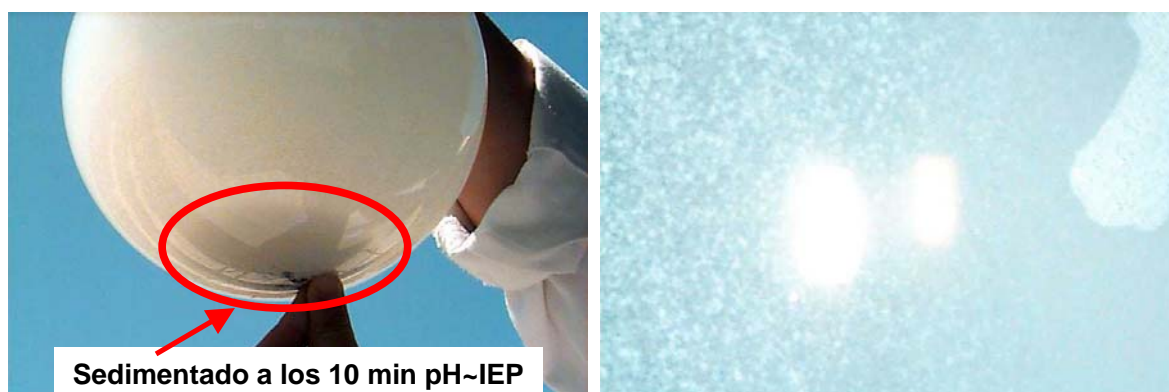


Figura 6.24. Fotos de los agregados de TiO_2 tomadas 10 minutos después de la neutralización del pH.

6.5.2. REUSO DEL CATALIZADOR

Para demostrar la viabilidad de la fotocátalisis y el reuso del catalizador (acompañado o no de sedimentación) se plantean a continuación dos formas diferentes de trabajo. Una de ellas es utilizar la suspensión durante un cierto número de ciclos de fotocátalisis sin separar el catalizador ni renovar el agua de la misma, tan sólo añadiendo el C_2Cl_4 directamente, sin vaciar los colectores. La otra forma de operación consiste en realizar la separación del catalizador mediante sedimentación, como ya se ha indicado, y eliminando el agua tratada. Para reutilizar el catalizador se resuspenden en agua y se añade el orgánico y la cantidad de catalizador equivalente a la pérdida por filtración del sobrenadante para mantener una concentración de TiO_2 estable. Esta pequeña pérdida de masa de catalizador se ha determinado realizando medidas de peso seco del sobrenadante; en todos los caso fue inferior al 5% de la concentración inicial (3-8 mg- TiO_2/L).

Debido a que los resultados obtenidos fueron especialmente prometedores, sobre todo respecto al tema de sedimentación, y se deseaba probar su aplicación a un mayor número de sistemas, se realizaron experimentos con Degussa P25 y con otro tipo de catalizador, el TiO_2 sintetizado por el laboratorio de materiales de ENEL (Italia). ENEL emplea para sintetizar sus partículas de TiO_2 un innovador proceso durante el cual se lleva a cabo la pirólisis de $TiCl_4$ en fase vapor mediante un láser de CO_2 . El resultado es un dióxido de titanio en la forma cristalina de anatasa al 100%. Las partículas de TiO_2

resultantes son de menor tamaño que el P25 (5 – 10 nm en seco, 150 – 200 nm en suspensión acuosa estable). Además, se caracterizan por presentar un sistema de cristalización muy puro y una elevada área superficial de 80 m²/g.

Trabajar con dos sistemas distintos permitió comprobar que la sedimentación tras cada reuso fuese exitosa para ambos catalizadores. Las eficiencias fotocatalíticas de los sistemas permanecieron constantes cuando se realizaba el protocolo de sedimentación entre los ciclos de reuso. Sin embargo, éstas decaían fuertemente si la sedimentación no se empleaba, tal y como se verá a continuación.

Reuso de catalizador y agua (sin sedimentación)

En este caso se llevó a cabo un primer ensayo de fotocatalisis con 50mg/L de C₂Cl₄ en la planta piloto y cuando éste terminó (últimos puntos de las gráficas, Fig. 6.25) se añadió de nuevo 50mg-C₂Cl₄/L a la suspensión resultante. Este mismo procedimiento se hizo durante cinco veces consecutivas con el TiO₂ Degussa P25 y cuatro con el TiO₂ de ENEL. Cuando el catalizador se utiliza por primera vez se le llama catalizador “fresco” y a los demás “reutilizados”.

De acuerdo con los argumentos anteriores, los experimentos se siguen a través de las concentraciones de iones cloruro frente a la radiación UV incidente por unidad de volumen.

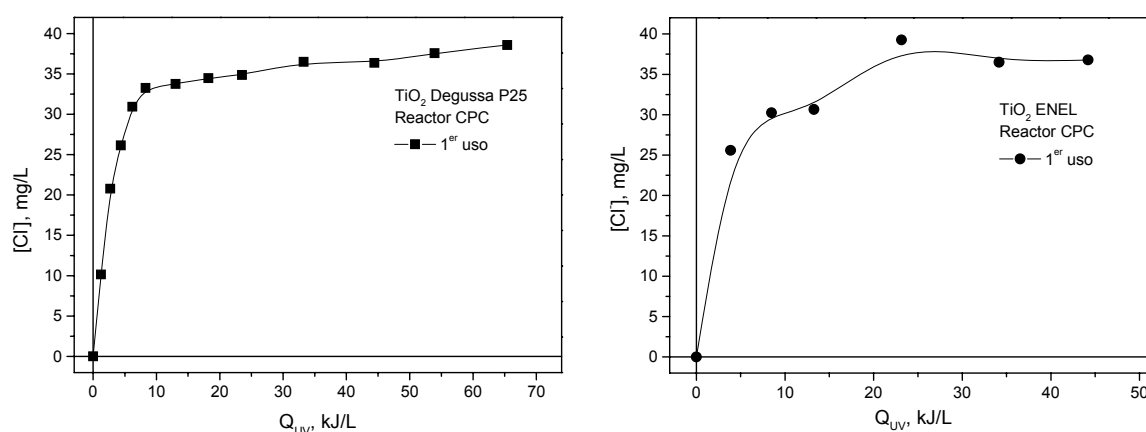


Figura 6.25. Generación de Cl⁻ durante el primer uso fotocatalítico con C₂Cl₄ (50 mg/L) y TiO₂ “fresco” (200 mg/L). P25 (izda) y ENEL (dcha.).

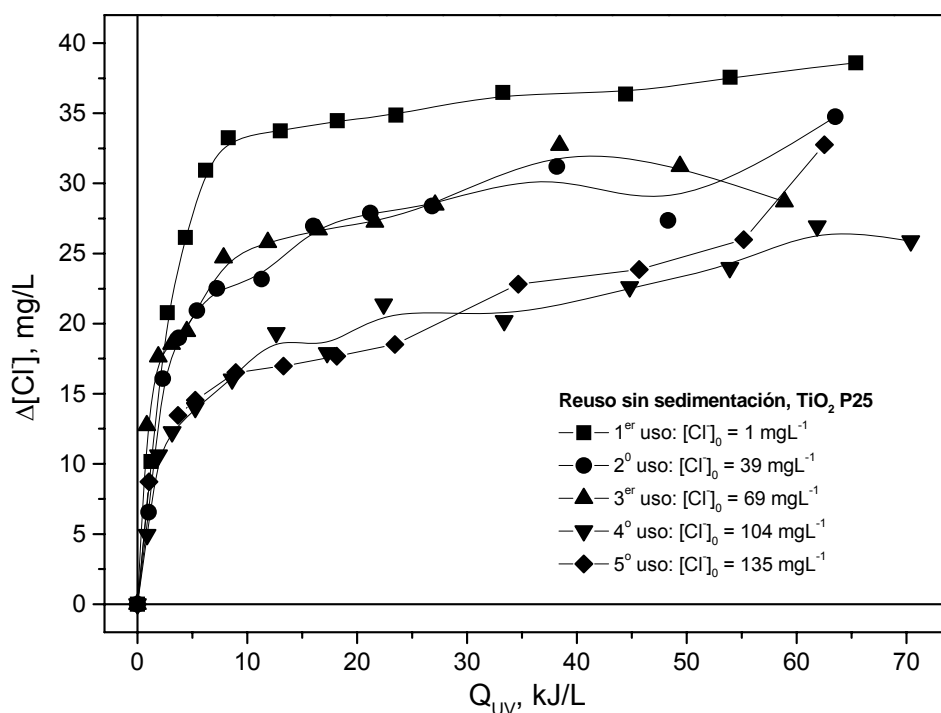


Figura 6.26. Generación de Cl^- durante cinco ciclos de reuso fotocatalítico con C_2Cl_4 (50 mg/L) y TiO_2 P25 (200 mg/L). Se indica la concentración inicial de cloruros de cada ciclo ($[Cl^-]_0$).

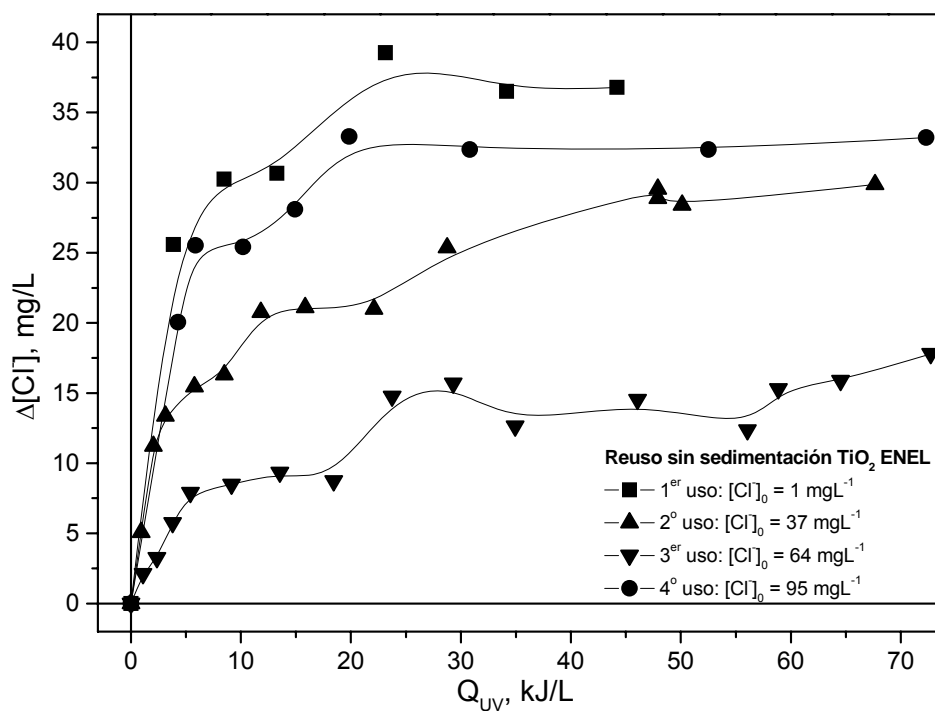


Figura 6.27. Generación de Cl^- durante cuatro ciclos de reuso fotocatalítico con C_2Cl_4 (50 mg/L) y TiO_2 -ENEL (200 mg/L). Se indica la concentración inicial de cloruros de cada ciclo ($[Cl^-]_0$).

En ambos casos (P25 y ENEL) los experimentos del primer ciclo presentan una concentración inicial de iones Cl^- muy baja ($\sim 1 \text{ mg/L}$) ya que se usa agua destilada. La concentración de iones cloruro en el agua aumenta a medida que se van realizando más ciclos de fotocátalisis debido a la degradación del tetracloroetileno. Se observa que, a medida que se realizan los ciclos de reuso, la eficiencia de degradación fotocatalítica baja de forma muy acusada (Fig. 6.26 y Fig. 6.27), probablemente debido al aumento de los cloruros disueltos en el agua de ensayo. Este aspecto se comenta en detalle al final de esta sección.

Reuso de catalizador después de la sedimentación

El reuso fotocatalítico del dióxido de titanio, sin reciclar el agua de las suspensiones, se llevó a cabo provocando tras cada ensayo la sedimentación por neutralización de carga en el tanque de sedimentación y redispersando el TiO_2 sedimentado. Cada ciclo completo (mineralización fotocatalítica del C_2Cl_4 , sedimentación del catalizador, eliminación del sobrenadante, resuspensión del catalizador y adición de orgánico nuevamente $50 \text{ mg-C}_2\text{Cl}_4/\text{L}$) se ensayó cinco veces para el TiO_2 de Degussa y cuatro para el de ENEL. Las figuras 6.28 y 6.29 muestran los resultados obtenidos para sendos sistemas.

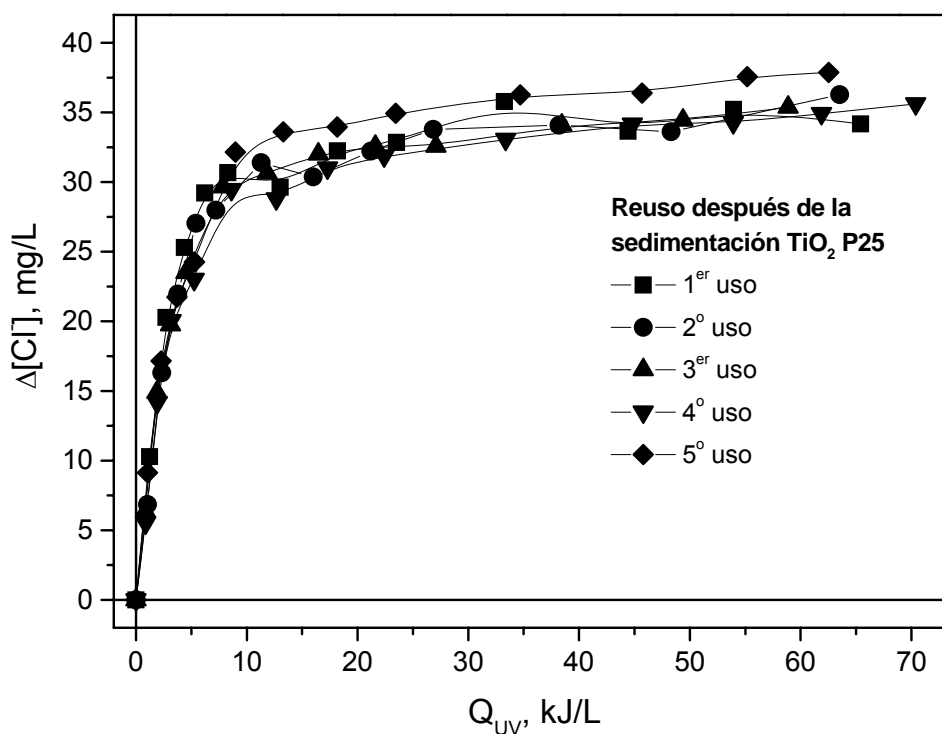


Figura 6.28. Generación de Cl^- durante cinco ciclos de reuso fotocatalítico tras la sedimentación. $[\text{C}_2\text{Cl}_4] = 50 \text{ mg/L}$, $[\text{TiO}_2 \text{ P25}] = 200 \text{ mg/L}$.

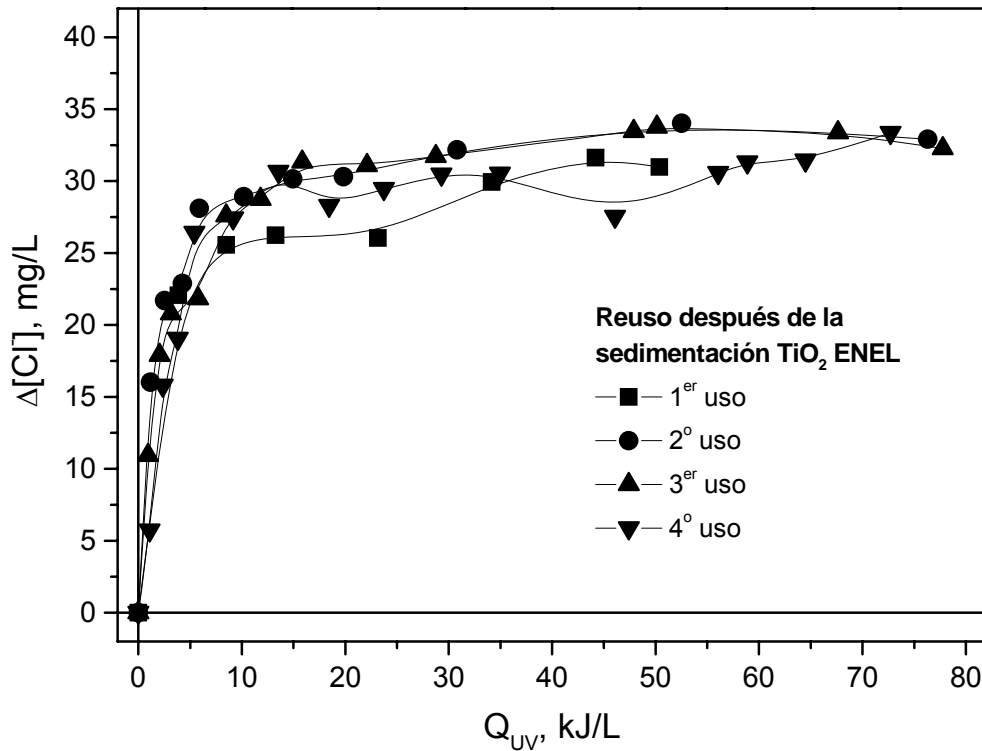


Figura 6.29. Generación de Cl durante cuatro ciclos de reuso fotocatalítico tras la sedimentación. $[C_2Cl_4] = 50 \text{ mg/L}$, $[TiO_2\text{-ENEL}] = 200 \text{ mg/L}$.

La concentración inicial de cloruros en cada experimento fue de 1 mg/L. La pequeña cantidad de TiO_2 que se pierde por eliminación del sobrenadante fue compensada añadiendo un 5% de catalizador "fresco" para mantener una concentración constante de 200 mg- TiO_2/L . Ambas figuras muestran que no hay pérdida de eficiencia fotocatalítica a través de las etapas de reuso, en contraste con los resultados anteriores (Fig. 6.26 y 6.27).

Para cuantificar la degradación de C_2Cl_4 y comparar los dos métodos de reuso en ambos catalizadores utilizamos la velocidad inicial de degradación (r_0) ya conocida (Ec. 6.25).

$$r_0 = -\left(\frac{dC}{dt}\right)_0 \quad (6.25)$$

El tiempo no es una variable útil en nuestros experimentos donde la radiación solar es la que determina el progreso de la fotocátalisis. Por ello se debería emplear otra expresión de la velocidad $r_{Q,0}$, dada por la ecuación (2.29).

$$r_{Q,0} = - \left(\frac{\Delta C}{\Delta Q_{UV}} \right)_0 \quad (2.29)$$

Como la concentración de orgánico no se determinó en estos ensayos, se ha preferido utilizar la velocidad de generación de cloruros frente a la cantidad de radiación recibida por la suspensión en el reactor (Q_{UV} , según la Ec. (2.23)), que se simboliza como $r_{Q,0}(Cl^-)$ y se define con la ecuación (6.26).

$$r_{Q,0}(Cl^-) = \left(\frac{\Delta[Cl^-]}{\Delta Q_{UV}} \right)_0 \quad (6.26)$$

Las velocidades $r_{Q,0}(Cl^-)$ calculadas para cada uno de los experimentos aquí presentados aparecen en la tabla 6.5. De estos datos se deduce que la velocidad de degradación (o la de generación de cloruros) decrece claramente cuando tanto el catalizador como el agua se reutilizan. Dicha velocidad permanece constante (7.5 mg/kJ para TiO_2 P25 y 8.5 mg/kJ para TiO_2 -ENEL) cuando el catalizador se separa por sedimentación del agua tras cada ensayo de fotocatalisis solar. Además, salvo pequeñas diferencias, ambos catalizadores se comportan de un modo muy similar. Si bien, el catalizador TiO_2 -ENEL da una velocidad más alta que la del TiO_2 P25 en el primer uso, pero también parece estar más afectado por el reuso posterior del agua que el P25.

Aunque la velocidad inicial de degradación se suele utilizar para evaluar la eficiencia de un determinado proceso cinético, está claro que dicho parámetro sólo evalúa los estados iniciales del mismo. En este caso, nos interesa conocer además el comportamiento durante el transcurso de cada experimento en su totalidad, para saber si hay un efecto a largo plazo de pérdida de eficacia de cada catalizador. Para ello, se han realizado ajustes de los datos cinéticos, de concentración de Cl^- frente a Q_{UV} , a la ecuación de una hipérbola con dos parámetros de ajuste (Ec. 6.27), uno de ellos (a) da el "plateau" con la máxima concentración de iones Cl^- generados, y el otro (b) es tal que el producto " $a \cdot b$ " es un valor de velocidad muy parecido a la velocidad inicial $r_{Q,0}$.

$$[Cl^-] = \frac{abQ_{UV}}{1 + bQ_{UV}} \quad (6.27)$$

En la tabla 6.5 se presentan los valores de la velocidad de degradación $r_{Q,0}$ y del parámetro a obtenidos para todos experimentos de cada catalizador.

| Ciclo | $r_{Q,0}(Cl^-)$, mg/kJ P25 | $r_{Q,0}(Cl^-)$, mg/kJ ENEL | a , mg/L P25 | a , mg/L ENEL |
|------------------------------------|-----------------------------|------------------------------|----------------|-----------------|
| <i>Reuso de agua y catalizador</i> | | | | |
| 1 | 7.7±0.3 | 8.5±0.3 | 40.4±0.8 | 39.3±1.7 |
| 2 | 7.0±0.3 | 4.4±0.3 | 32.3±1.1 | 31.8±1.6 |
| 3 | 4.32±0.21 | 4.4±0.6 | 30.5±1.9 | 30.7±1.3 |
| 4 | 3.9±0.8 | 1.41±0.09 | 25.3±1.0 | 17.7±1.2 |
| 5 | 3.4±1.3 | --- | 23.1±1.3 | --- |
| <i>Reuso de catalizador</i> | | | | |
| 1 | 7.4±0.4 | 8.6±0.6 | 37.0±0.8 | 39.3±1.7 |
| 2 | 7.1±0.2 | 8.4±0.8 | 37.1±0.9 | 39.6±1.0 |
| 3 | 7.9±0.3 | 8.6±0.8 | 36.9±0.6 | 34.2±0.5 |
| 4 | 7.4±0.5 | 8.3±0.4 | 36.6±0.6 | 33.4±1.2 |
| 5 | 7.5±0.6 | --- | 37.8±0.5 | --- |

Tabla 6.5. $r_{Q,0}(Cl^-)$ de la Ec. (6.26) y parámetro “a” de ajuste hiperbólico (Ec. 6.27) en todos los experimentos de reuso. Para TiO_2 Degussa P25 y ENEL.

En los experimentos donde se recicla el catalizador junto con el agua se produce una pérdida de eficiencia a medida que se van repitiendo los ciclos. El catalizador P25, al final del quinto reuso, pierde un 50% en su capacidad para generar los iones Cl^- que en teoría se esperan. El catalizador de ENEL es incapaz de producir más de un 40% de los iones esperados en el último ciclo realizado. Sin embargo, cuando se reutiliza el catalizador sedimentado y se renueva el agua en cada nuevo ciclo, se observa que la generación de iones cloruro está por encima del 90% de la concentración teórica en todos los reusos ensayados y para ambos tipos de TiO_2 .

En la literatura se conocen varios trabajos sobre el reuso del catalizador Degussa P25, por ejemplo Barbeni y *col.* degradan ácido 2,4,5-tricloro fenoxiacético y no observan una bajada en la eficiencia del catalizador en 14 reusos [Barbeni y *col.*, 1987]. Al-Sayyed y *col.* han probado 10 reusos para degradar 4-clorofenol sin detectar ninguna disminución en la velocidad de degradación [Al-Sayyed, y *col.*, 1991]. Estos autores no detectan problemas de pérdidas de eficacia de la fotocátalisis debido quizá a las bajas concentraciones de orgánico con las que trabajan. Mills y *col.* también obtienen conclusiones parecidas para el 4-clorofenol [Mills y *col.*, 1993]. Hidaka y Kubota, utilizan 4

veces el dióxido de titanio P25 con dodecil-benzeno-sulfonato sin perder eficiencia [Hidaka y Kubota, 1986]. Ahmed y Ollis obtienen resultados similares pero con un TiO_2 diferente (Fischer, área superficial $7 \text{ m}^2/\text{g}$) para mineralizar tricloroetileno [Ahmed y Ollis, 1999]. Ninguno de los autores mencionados emplearon ningún método para separar el TiO_2 del medio, éstos reutilizaban el catalizador simplemente añadiendo más cantidad de orgánico una vez éste estaba totalmente degradado en sucesivos ciclos de fotocatalisis. Sin embargo, Watts y *col.* sedimentaron el catalizador y observaron, con otro tipo de TiO_2 (Aldrich), una pérdida de eficiencia fotocatalítica trabajando con 1,2-bis(2-cloroetoxy)etano al utilizar diversas sales como agentes coagulantes, pero no hay deterioro del catalizador si la sedimentación se realiza por neutralización de carga [Watts y *col.*, 1995].

Los resultados mostrados en este apartado muestran claramente la pérdida de eficiencia de ambos catalizadores cuando se reutiliza con ellos el agua, lo cual parece estar asociado a la presencia de una concentración cada vez mayor de iones cloruro. Sobre este tema, cabe destacar el trabajo de Abdullah y *col.*, en el que se estudia la influencia de la concentración de Cl^- sobre la cinética y la velocidad fotocatalítica. Estos autores descubrieron que a concentraciones de 600 mg/L a 1 g/L o superiores de iones cloruro, la eficiencia del catalizador Degussa P25 disminuye [Abdullah y *col.*, 1990]. La clave está en que los iones Cl^- reducen la velocidad de oxidación porque reaccionan con los radicales oxidantes, como indica la reacción (6.28).



Esta reacción podría dar explicación a la disminución gradual de las velocidades de degradación a medida que la concentración de iones cloruro aumenta. Además, los Cl^- pueden bloquear las partes activas de la superficie del catalizador desactivando en parte al catalizador al impedir la adsorción de las moléculas orgánicas. Éstas, al ser más grandes que los iones, tienen menos acceso a los lugares superficiales activos del TiO_2 . Este argumento podría explicar por qué el catalizador de ENEL ($80 \text{ m}^2/\text{g}$) experimenta una pérdida de eficiencia superior, ya que tiene mayor área superficial que el P25 ($50 \text{ m}^2/\text{g}$). Sin embargo, el aumento de concentración de iones cloruro de nuestros experimentos, comenzando con 1 mg/L y finalizando con unos 200 mg/L (últimos ciclos de las Fig. 6.26 y 6.27), son mucho menores que los de Abdullah y *col.* Y además, con ambos catalizadores se detectan pérdidas de eficiencia desde el segundo reuso. Esto puede deberse a que nuestras condiciones experimentales son muy diferentes a las de

estos otros autores. Ellos utilizan otras dimensiones de reactor y, una diferencia fundamental, emplean catalizador inmovilizado sobre un soporte [Abdullah y col., 1990].

Pero más allá de comparaciones, y a la vista de los resultados obtenidos, lo evidente es que las eficiencias de los catalizadores utilizados son constantes durante varios ciclos de reuso cuando se utiliza el método de sedimentación. Esto significa que tras la sedimentación, la eficiencia del catalizador se mantiene invariable.

6.6. BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 6

- Abdullah, M.; Low, G.K.C.; Matthews, R.W.; "Effects of Common Inorganic Anions on Rates of Photocatalytic Oxidation of Organic Carbon over Illuminated Titanium Dioxide". *J. Phys Chem.*, **94**, 6820 (1990).
- Ahmed, S.; Ollis, D.F.; "Solar photoasisted catalytic decomposition of the chlorinated hydrocarbons thrichloroethylene and trichloromethane"; *Solar Energy*, **32**(5), 597 (1999).
- Ajona, J.A.; Vidal, A.; "The use of CPC Collectors for Detoxification of Contaminated Water: Design, Construction and Preliminary Results". *Solar Energy*, **68**(1), 109 (2000).
- Alfano, O.M.; Bahnemann, D.; Cassano, A.E.; Dillert, D.; Goslich, R.; "Photocatalysis in water environments using artificial and solar light". *Catalysis Today*, **58**, 199 (2000).
- Al-Ekabi, H.; Serpone, N.; "Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis. Photocatalytic Degradation of Chlorinated Phenols in Aerated Aqueous Solutions over TiO₂ Supported on a Glass Matrix"; *J. Phys. Chem.*; **92**, 5726 (1988).
- Al-Ekabi, H.; Butters, B.; Delany, D.; Ireland, J.; Lewis, N.; Powell, T.; Story, J.; "TiO₂ Advanced Photo-Oxidation Technology: Effect of Electron Acceptors" en *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Ollis, D.F. and Al-Ekabi, H. (eds.). Elsevier Sci. Publish. B.V., pp. 321-335, Amsterdam (1993).
- Al-Sayyed, G.; D'Oliveira, J.C.; Pichat, P.; "Semiconductor-sensitized Photodegradation of 4-Chlorophenol in water"; *J. Photochem. Photobiol.*; **58**, 99 (1991).
- Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A.; Marotta, R.; "Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery". *Catalysis Today*, **53**, 51 (1999).
- Augugliaro, V.; Palmisano, L.; Schiavello, M.; Sclafani, A.; "Photocatalytic Degradation of Nitrophenols in Aqueous Titanium Dioxide Dispersion". *Appl. Catalysis*, **69**, 323 (1991).
- Bahnemann, D.W.; Bockelmann, D.; Goslich, R.; Hilgendorff, M.; Weichgrebe, D.; "Photocatalytic Detoxification: Novel Catalyst, Mechanism and Solar Applications" en *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, D. Ollis and H. Al-Ekabi (eds.), Elsevier Science Publishers, 301-319, Amsterdam (1993).
- Bahnemann, D.W.; Cunningham, J.; Fox, M.A.; Pelizzetti, E.; Serpone, N.; "Photocatalytic Detoxification of Polluted Aquifers: Novel Catalyst and Solar Applications" en *Aquatic and Surface Photochemistry*. Helz, G.R.; Zepp, R.G. and Crosby, D.G. (eds.). Lewis Publishers, 349-368, (1994a).

- Bahnemann, D.W.; Cunningham, J.; Fox, M.A.; Pelizzetti, E.; Serpone, N.; "Photocatalytic Treatment of Water" en *Aquatic and Surface Photochemistry*. Helz, G.R.; Zepp, R.G. and Crosby, D.G. (eds.). Lewis Publishers, 261-316 (1994b).
- Barbeni, M.; Morello, M.; Pramuro, E.; Pelizzetti, E.; "Sunlight Photodegradation of 2,4,5-Trichlorophenoxy-Acetic Acid and 2,4,5-Trichlorophenol on TiO₂. Identification of Degradation Pathway". *Chemosphere*, **16**(6), 1165 (1987).
- Bauer, R.; "Applicability of Solar Irradiation for Photochemical Wastewater Treatment". *Chemosphere*, **29**(6), 1225, (1994).
- Bauer, R.; Waldner, G.; Fallmann, H.; Hager, S.; Klare, M.; Krutzler, T.; Malato, S.; Maletzky, P.; "The Photo-Fenton Reaction and the TiO₂/UV Process for Waste Water Treatment – Novel Developments". *Catalysis Today*, **53**, 131 (1999).
- Blake, D.M.; (a) Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air. (b) Update Number 1 to June 1995. (c) Update Number 2 to October 1996. (d) Update Number 3 to January 1999. (e) Update Number 4 to October 2001. National Technical Information Service, US Dep. of Commerce, Springfield, VA22161, USA. (1994, 1995, 1997, 1999, 2001).
- Blanco, J.; Malato, S.; Fernández, P.; Vidal, A.; Morales, A.; Trincado, P.; Oliveira, J.C.; Minero, C.; Musci, M.; Casalle, C.; Brunotte, M.; Tratzky, S.; Dischinger, N.; Funken, K.-H.; Sattler, C.; Vincent, M.; Collares-Pereira, M.; Mendes, J.F.; Rangel, C.M.; "Compound Parabolic Concentrator Technology Development to Commercial Solar Detoxification Applications". *Solar Energy*, **67**(4-6), 317 (2000).
- Blanco, J.; Malato, S. (Eds.); "Solar Detoxification", UNESCO Publishing, Renewable Energies series, (2003).
- Bockelmann, D.; Weichgrebe, D.; Goslich, R.; Bahnemann, D.; "Concentrating versus non-Concentrating Reactors for Solar Water Detoxification". *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells.*, **38**, 441 (1995).
- Calza, P.; Minero, C.; Pelizzetti, E.; "Photocatalytically Assisted Hydrolysis of Chlorinated Methanes under Anaerobic Conditions". *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2198 (1997a).
- Calza, P.; Minero, C.; Pelizzetti, E.; "Photocatalytic transformation of Chlorinated Methanes in the presence of Electron and Hole Scavengers". *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93**(21), 3765 (1997b).
- Cassano, A.E.; Alfano, O.E.; "Reaction engineering of suspended solids heterogeneous photocatalytic reactors". *Catalysis Today*, **58**, 167 (2000)
- Callahan, M.A.; Slimak, M.; Gobel, N.; "Water Related Environmental Fate of 129 Priority Pollutants", Report EPA-44014-79-029a, b, NTIS (1979).

- Cheremisinoff, P.N.; *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technology*. Marcel Dekker, Inc. (1995).
- Chiron, S.; Rodríguez, A.; Fernández-Alba, A.R.; "Pesticide Chemical Oxidation: State-of-the-Art". *Water Research*, **34**(2), 366 (2000).
- CIEMAT; "Solar Thermal Test Facilities" Ed. CIEMAT, Madrid, I.S.B.N.: 84-7834-310-5 (1996).
- Comisión Europea; "Socio-Economic Impacts of the Identification of Priority Hazardous Substances under the Water Framework Directive". Directorate-General Environment (2000).
- Comisión Europea; "Establishing the List of Priority Pollutants in the Field of Water Policy and Amending Directive 2000/60/EC". *Official Journal of the European Communities*. Decision No 2455/2001/EC of the European Parliament and of the Council, L 331/1, 15.12.2001 (2001).
- Curcó, D.; Malato, S.; Blanco, J.; Giménez, J.; "Photocatalysis and Radiation Adsorption in a Solar Plant". *Sol. En. Mat. Sol. Cells*, **44**, 199 (1996).
- Eckenfelder, W.W.; *Industrial Water Pollution Control*. McGraw-Hill, New York (1989).
- Esplugas, S.; Ibarz, A.; Vicente, M.; "Influence of Lamp Position on the Performance of the Annular Photoreactor". *The Chem. Journal*, **27** (2), 107 (1983).
- Freundenhammer, H.; Bahnemann, D.; Bousselmi, L.; Geissen, S.U.; Ghrabi, A.; Saleh, F.; Si-Salah, A.; Siemon, U.; Vogelpohl, A.; "Detoxification and Recycling of Wastewater by Solar-Catalytic Treatment". *Water Sci. Technol.*, **35**(4), 149 (1997).
- Fox, M.A.; "Photocatalysis. Decontamination with Sunlight". *Chemtech.*, **92**, 680 (1992).
- Gerischer, H.; Heller, A.; "Photocatalytic Oxidation of Organic Molecules at TiO₂ Particles by Sunlight in Aerated Water". *J. Electrochem. Soc.*, **139**(1), 113 (1992).
- Gerischer, H.; "Photocatalysis in Aqueous Solution with Small TiO₂ Particles and the Dependence of the Quantum Yield on Particle Size and Light Intensity". *Electrochim. Acta*, **40**(10), 1277 (1995).
- Giménez, J.; Curcó, D.; Marco, P.; "Reactor modelling in the photocatalytic oxidation of wastewater". *Water Sci. Tech.*, **35**(4), 207 (1997).
- Giménez, J.; Curcó, D.; Queral, M.A.; "Photocatalytic Treatment of Phenol and 2,4-dichlorophenol in a Solar Plant in the Way to Scaling-up". *Catalysis Today*, **54**, 229 (1999).
- Goslich, R.; Dillert, R.; Bahnemann, D.; "Solar Water Treatment. Principles and Reactors". *Wat. Sci. Tech.*, **35**(4), 137, (1997).
- Goswami, D.Y.; Blake, D.M.; "Cleaning up with Sunshine". *Mech. Engin.* **August**, 56 (1996).

- Henze, M.; Harremoës, P.; La Cour Jansen, J.; Arvin, E.; *Wastewater Treatment: Biological and Chemical Processes*. 3ª ed. Berlin :Springer-Verlag (2000).
- Herrmann, J.M.; "Heterogeneous Photocatalysis: an Emerging Discipline Involving Multiphase System". *Catalysis Today*, **24**, 157 (1995).
- Herrmann, J.M.; "Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of various Types of Aqueous Pollutants". *Catalysis Today*, **53**, 115 (1999a).
- Herrmann, J.M.; "Water Treatment by Heterogeneous Photocatalysis". *Catal. Sci. Serv.*, **1** (*Environ. Catal.*), 171 (1999b).
- Hidaka, H.; Kubota, H.; "Photodegradation of Surfactants II: Degradation of Sodium Dodecylbenzene Sulphonate Catalysed by Titanium Dioxide Particles". *J. Photochem.* **35**, 219 (1986).
- Hoffmann, M.R.; Martin, S.T.; Choi, W.; Bahnemann, D.; "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis". *Chem. Rev.*, **95**, 69 (1995).
- Huston, P.L.; Pignatello, J.J.; "Degradation of Selected Pesticide Active Ingredients and Comercial Formulations in Water by the Photo-assisted Fenton Reaction". *J. Wat. Res.*, **33**(5), 147 (1999).
- Kiely, G.; *Ingeniería Ambiental: Fundamentos, Entornos, Tecnologías y Sistemas de Gestión*. McGraw-Hill, Madrid (2001).
- Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A.M.; "Photochemical Processes for Water Treatment". *Chem. Rev.*, **93**, 671 (1993).
- Lemaire, J.; Campbell, I.; Hulpke, H.; Guth, J.A.; Merz, W.; Philip, J.; von Waldow, C.; "An Assessment of Test Methods for Photodegradation of Chemicals in the Environment". *Chemosphere*, **11**(2), 119 (1982).
- Letterman, R.D. (ed); *Calidad y Tratamiento del Agua : Manual de Suministros de Agua Comunitaria*. McGraw-Hill D.L., 5ª ed. Madrid (2002).
- Li, X.Z.; Zhao, Y.G.; "Advanced Treatment of Dying Wastewater for Reuse". *Wat. Sci. Technol.* **39**, 249 (1999).
- Malato, S.; Blanco, J.; Richter, C.; Braun, B.; Maldonado, M.I.; "Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic species". *Appl. Catal. B: Environ.*, **17**, 347 (1998).
- Malato, S.; Blanco, J.; Herrmann, J.M. (eds.); "Solar Catalysis for Water Decontamination". *Catalysis Today* , **54** (2-3), 16 artículos (1999a).
- Malato, S.; *Solar Photocatalytic decomposition of Pentachlorophenol dissolved in water*, Tesis Doctoral, Spain; English version, Ed. CIEMAT (1999b).

- Malato, S.; Blanco, J.; Maldonado, M.I.; Fernández-Ibáñez, P.; Campos, A.; "Optimising Solar Photocatalytic Mineralization of Pesticides by Adding Inorganic Oxidising Species: Application to the Recycling of Pesticide Containers". *Appl. Catal. B: Environ.*, **28**, 163 (2000).
- Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Richter, C.; "Photocatalysis with Solar Energy at a Pilot-plant Scale: an Overview". *Appl. Catal. B: Environ.*, **37**, 1 (2002).
- Manahan, S.E.; *Environmental Science and Technology*. Boca Raton: Lewis Publishers (1997).
- Marques, P.A.; Rosa, M.F.; Mendes, F.; Collares, M.; Blanco, J.; Malato, S.; "Wastewater Detoxification of Organic and Inorganic Toxic Compounds with Solar Collectors". *Desalination*, **108**, 213 (1996).
- Metcalf & Hedi; *Ingeniería de Aguas Residuales : Tratamiento, Vertido y Reutilización*. McGraw-Hill, 3ª ed. Madrid (2000).
- Mills, A.; Davies, R.H.; Worsley, D.; "Water Purification by Semiconductor Photocatalysis". *Chem., Soc. Rev.*, 417, (1993).
- Mills, A.; Le Hunte, S. ; "An Overview of Semiconductor Photocatalysis". *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **108**, 1 (1997).
- Minero, C.; Alberti, C.; Pelizzetti, E.; Terzian, R.; Serpone, N.; "Kinetic Studies in the Heterogeneous Photocatalysis 6. AM1 Simulated Sunlight Photodegradation over Titania in Aqueous media: A First Case of Fluorinated Aromatics and Identification of Intermediates"; *Langmuir*, **7**, 928 (1991).
- Minero, C.; Pelizzetti, E.; Malato, S.; Blanco, J.; "Large Solar Plant Photocatalytic Water Decontamination : Degradation of Pentachlorophenol". *Chemosphere*, **26**(12), 2103 (1993).
- Minero, C.; Pelizzetti, E.; Malato, S.; Blanco, J.; "Large solar plant photocatalytic water decontamination: effect of operational parameters". *Solar Energy*, **56**, 421 (1996).
- Minero, C.; "Photocatalytic Transformation of Hydrocarbons at the Sea Water / Air Surface under Solar Irradiation". *Marine Chem.*, **58**, 361 (1997).
- Mukherje, P.S.; Ray, A.K.; "Major Challenges in the Design of a Large-scale Photocatalytic Reactor for Water Treatment". *Chem. Eng. Technol.*, **22**, 253 (1999).
- Naciones Unidas; "Inventory of Information Sources on Chemicals. Persistent Organic Pollutants". United Nations, Environment Programme, Noviembre (1999).
- Okamoto, K.; Yamamoto, Y.; Tanaka, H.; Tanaka, M.; Itaya, A.; "Kinetics of Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Phenol over Anatase TiO₂ Powder". *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 2023 (1985).

- Ollis, D.F.; "Solar-Assisted Photocatalysis for Water Purification: Issues, Data, Questions". en *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, 593-622, Ed. Kluwer Academic Publishers (1991).
- Pacheco, J.; Carwile, C.; Magrini, K.A.; Mehos, M.; "Developments in Solar Photocatalysis for Destruction of Organics in Water." Univ. Arizona, 2 Vol. (1990).
- Pelizzetti, E.; Carlin, V.; Minero, C.; Grätzel, M.; "Enhancement of the Rate of Photocatalytic Degradation on TiO₂ of 2-Chlorophenol, 2,7-Dichlorodibenzodioxin and Atrazine by Inorganic Oxidizing Species". *New J. Chem.*, **15**(5), 351 (1991).
- Pelizzetti, E.; "Concluding Remarks on Heterogeneous Solar Photocatalysis". *Sol. En. Mat. and Sol. Cells*, **38**, 453 (1995).
- Pelizzetti, E.; Minero, C.; "Role of Oxidative and Reductive Pathways in the Photocatalytic Degradation of Organic Compounds". *Colloids and Surface A: Physic. Eng. Aspects*, **151**, 321 (1999).
- Pozzo, R.L.; Baltanás, M.A.; Cassano, A.E.; "Supported Titanium Oxide as Photocatalyst in Water Decontamination: State of the Art". *Catalysis Today*, **39**, 219 (1998).
- Prousek, J.; "Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. Photochemical Processes". *Chem. Listy*, **90**, 307 (1996).
- Rajeshwar, K.; "Photochemical Strategies for Abating Environmental Pollution". *Chem. Ind. June*, 454 (1996).
- Robert, D.; Psicopo, A.; Heintz, O.; Weber, J.V.; "Photocatalytic detoxification with TiO₂ supported on glass-fibre by using artificial and natural light". *Catalysis Today* **54**, 291 (1999).
- Safarzadeh-Amiri, A.; Bolton, J.R.; Cater, S.R.; "The Use of Iron in Advanced Oxidation Processes". *J. Adv. Oxid. Technol.*, **1**(1), 18 (1996).
- Serpone, N.; Terzian, R.; Minero, C.; Pelizzetti, E.; "Heterogeneous Photocatalyzed Oxidation of Phenol, Cresols, and Fluorophenols in TiO₂ Aqueous Suspension". *Adv. Chem. Ser.*, **238**, 281 (1993).
- Serpone, N.; Sauvé, G.; Koch, R.; Tahiri, S.; Pichat, P.; Piccinni, P.; Pelizzetti, E.; Hidaka, H.; "Standardisation protocol of process efficiencies and activation parameters in heterogeneous photocatalysis: relative photonic efficiencies ξ_r ". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **95**, 191 (1996).
- Serpone, N.; Emeline, A.V.; "Suggested Terms and Definitions in Photocatalysis and Radiocatalysis". *Int. J. Photoenergy*, **4**, 91 (2002).
- Tomlin, C.; *The pesticide manual, a World Compendium*. 10th ed. British Crop Protection Council and Royal Society of Chemistry. Croydon, UK (1994).

- Tseng, J.M.; Huang, C.P.; "Removal of Chlorophenols from Water by Photocatalytic Oxidation". *Wat. Sci. Tech.* **23**, 377 (1991).
- Turchi, C.S.; Mehos, M.S.; "Solar Photocatalytic Detoxification of Groundwater: Developments of Reactor Design". *Chem. Oxid.*, **2**, 301 (1994).
- Watts, R.J.; Kong, S.; Lee, W.; "Sedimentation and Reuse of Titanium Dioxide: application to Suspended Photocatalyst Reactors". *J. Environ. Engin.*, **121**(10), 730 (1995).
- Well, M.; Dillert, R.H.G.; Bahnemann, D.W.; Benz, V.W.; Mueller, M.A.; "A Novel Nonconcentrating Reactor for Solar Water Detoxification". *J. Sol. En. Eng.*, **119**, 114 (1997).
- Wilderer, P.; Wuertz, S.; *Modern Scientific Tools in Bioprocessing*. Elsevier, Amsterdam (2002).
- Xi, W.; Geisen, S.V.; "Separation of titanium dioxide from photocatalytically treated water by cross-flow filtration". *Water Research*, **35**(5), 1256 (2001).
- Zhang, T.; Oyama, T.; Horikoshi, S.; Zhao, J.; Hidaka, H.; Serpone, N.; "Assessment and Influence of Operational Parameters on the TiO₂ Photocatalytic Degradation of Sodium Benzene Sulfonate under Highly Concentrated Solar Light Illumination". *Solar Energy*, **71**(35), 305 (2001).

Capítulo 7: CONCLUSIONES

Las conclusiones que se pueden extraer del trabajo presentado en esta memoria son las siguientes.

- Se ha encontrado la evidencia experimental de un proceso de consumo lento de iones OH^- en la superficie de partículas de TiO_2 cuando éstas se hallan en suspensión acuosa. Además, para dar explicación a dicho fenómeno, se ha propuesto un modelo de transferencia de electrones en la interfase. Éste ha permitido dar una explicación cualitativa al fenómeno desde el punto de vista físico, encontrando que es un proceso energéticamente favorecido.
- Adicionalmente, este proceso proporcionó un método experimental para determinar con facilidad y exactitud el punto de carga nula (PZC) y el punto isoeléctrico (IEP) de las suspensiones de TiO_2 .
- Se ha llevado a cabo una caracterización de la suspensión coloidal, desde el punto de vista de su comportamiento electrocinético y de tamaños de partícula, en distintas condiciones experimentales de estabilidad y agregación de partículas. Además, se ha probado que el electrolito NaCl se comporta como un electrolito indiferente para el comportamiento electrocinético del sistema. Se ha determinado que el PZC de las suspensiones de TiO_2 Degussa P25 es 7, y que el IEP también está en pH 7.
- Se ha probado que los resultados de tamaño de partícula corroboran los de movilidad electroforética; ya que se encuentra un avanzado estado de agregación a $\text{pH} = \text{PZC}$ y suspensiones estables a pHs alejados del PZC. Las medidas de tamaño a concentraciones crecientes de electrolito muestran el efecto de compresión de la doble capa eléctrica.
- Los cálculos realizados de potencial de interacción entre partículas, teniendo en cuenta que las suspensiones son polidispersas y asumiendo la hipótesis de partículas esféricas, dan resultados coherentes con los resultados de tamaños de partículas, aunque las predicciones teóricas no se ajustan de forma exacta al comportamiento experimental.

- Los cálculos de dinámica de sedimentación de partículas de TiO_2 , haciendo la misma hipótesis, con la carga eléctrica superficial apantallada y a concentraciones bajas de TiO_2 , predicen un comportamiento que se asemeja al detectado en los sistemas reales. Los resultados se ajustan con exactitud cuando las partículas se hallan en el PZC.
- Se ha elaborado un método de sedimentación de partículas de TiO_2 basado en el control de potencial de las mismas. El buen comportamiento de dicho método ha sido probado a escala de laboratorio, y a escala de planta piloto.
- Se ha probado que el diseño de un reactor solar para llevar a cabo procesos de fotocatalisis se ve afectado, además de por otros bien conocidos, por dos parámetros fundamentales: la concentración de catalizador empleada y por el paso óptico del foto-reactor.
- Se ha diseñado una planta piloto de sedimentación acoplada a una planta piloto de fotocatalisis solar. En ella se ha comprobado que el método de sedimentación ideado es bueno para llevar a cabo experiencias de recuperación de dos catalizadores distintos a gran escala (~ 400 L). De hecho, uno de los principales resultados de esta tesis ha sido una Patente Europea [P9902508: "Sedimentation method of colloidal semiconductor particles"] que además ha podido aplicarse en la primera planta de fotocatalisis de Europa [Malato y col., 2002; Blanco y col., 2000].
- Se ha comprobado que la eficiencia del dióxido de titanio permanece constante durante varias experiencias de reuso fotocatalítico si, para ello, se realiza la correspondiente separación del catalizador por el método de sedimentación aquí propuesto. Esto supone una gran ventaja a la hora de utilizar este procedimiento en el tratamiento de aguas.

BIBLIOGRAFÍA

- Blanco, J. y col.; "Compound Parabolic Concentrator technology development to commercial solar detoxification applications". *Solar Energy*, **67**, 317-330 (2000).
- Malato, S. y col.; "New large solar photocatalytic plant: set-up and preliminary results". *Chemosphere*, **47**, 235-240 (2002).

NOMENCLATURA

Las abreviaturas, simbología y unidades incluidas en éste apéndice son las que se han utilizado a lo largo de la memoria.

| | |
|-------------------------------|--|
| a: | Radio de una partícula, nm. |
| A: | Constante de Hamaker, J. |
| α : | Coefficiente de absorción de luz a una longitud de onda, L/mg·cm. |
| Abs.: | Absorbancia, U.A. |
| Abs./ Abs. ₀ : | Absorbancia relativa: Absorbancia en un instante cualquiera dividida por su valor en un instante inicial (Abs. ₀), adimensional. |
| AOPs: | Procesos avanzados de oxidación ("Advanced Oxidation Proceses"). |
| A _r : | Área iluminada de un colector solar, m ² . |
| B: | Coefficiente de fricción, N·s/m. |
| β : | $e/k_B T$. |
| $\beta^*(\lambda)$: | Coefficiente de extinción de la radiación a una determinada longitud de onda (λ), cm ² /g. |
| BET: | Método Brunauer-Emmett-Teller de adsorción de gases para la determinación de área específica. |
| BC: | Banda de conducción. |
| BV: | Banda de valencia. |
| C, c: | Concentración de sustancia, mg/L. |
| C _i : | Concentración de una sustancia de tipo "i", mg/L. |
| c _i ⁰ : | Concentración de una sustancia de tipo "i" pura, mg/L. |
| C ₀ : | Concentración inicial de sustancia, mg/L. |
| c.c.c.: | Concentración crítica de coagulación, M. |
| C _e (BC): | Densidad volumétrica de electrones en la Banda de Conducción, cm ⁻³ . |
| CIT: | Carbono inorgánico total, mg/L. |
| COT: | Carbono orgánico total, mg/L. |
| CPC: | Colector Parabólico Compuesto. |
| CT: | Carbono total, mg/L. |
| D: | Coefficiente traslacional de difusión, m ² /s. |
| δ : | Distancia de separación entre el plano difuso (d.c.e.) y la superficie de una partícula, nm. |
| d.c.e.: | Doble capa eléctrica. |

| | |
|----------------------------------|--|
| DLVO: | Teoría de Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek de estabilidad coloidal. |
| d.d.p.: | Diferencia de potencial, V ó mV. |
| e: | Carga del electrón, carga elemental, $1.602 \cdot 10^{-19}$ C. |
| E(t): | Campo eléctrico externo en un instante de tiempo t, J/C. |
| E ₀ : | Campo eléctrico externo incidente, J/C. |
| e ⁻ _{BC} : | Electrón de la banda de conducción. |
| E _C : | Energía del fondo de la banda de conducción, eV. |
| E _C -E _D : | Energía de ionización de una impureza donadora, eV. |
| E _D : | Nivel de energía de una impureza donadora de electrones, eV. |
| E _{elec.} : | Energía de Fermi de un electrolito, eV. |
| E _G : | Energía de ancho de banda prohibida de un semiconductor, eV. |
| ε: | Coeficiente molar de absorción de una disolución homogénea, cm ² /mol. Coeficiente de extinción de una suspensión homogénea, cm ² /g. |
| ε ₀ : | Constante dieléctrica del vacío, $8.854 \cdot 10^{-12}$ C ² /J·m. |
| ε _r : | Constante dieléctrica relativa de un material, adimensional. |
| (E/S) _{UV,n} : | Energía radiante ultravioleta global por unidad de superficie acumulada durante un tiempo t _n , kJ/m ² . |
| E _V : | Energía del techo de la banda de valencia, eV. |
| F: | Energía de Fermi de un semiconductor, eV. |
| F _n : | Energía de Fermi de los electrones en un semiconductor, eV. |
| F _p : | Energía de Fermi de los huecos en un semiconductor, eV. |
| F ₀ : | Energía de Fermi característica de un semiconductor, eV. |
| φ: | Fracción de volumen de partículas en una suspensión, adimensional. |
| FC: | Factor de concentración de un colector de radiación, adimensional. |
| G: | Energía libre de Gibbs, J. |
| Γ _n : | Exceso de carga superficial de un semiconductor tipo-n, C/cm ² . |
| Γ _p : | Exceso de carga superficial de un semiconductor tipo-p, C/cm ² . |
| h: | Constante de Planck, $4.136 \cdot 10^{-15}$ eV·s = $6.26 \cdot 10^{-34}$ J·s. |
| ħ: | $h/2\pi$. |
| H ⁺ _{BV} : | Hueco de la banda de valencia. |
| H ₀ : | Distancia mínima de aproximación entre dos partículas para la que no existe interacción atractiva, según la teoría DLVO, nm. |
| HDPE: | Polietileno de alta densidad ("High Density Poly Ethylene"). |
| HPLC-UV: | Cromatografía líquida de alta resolución con detector de espectrofotometría ultravioleta ("High Performance Liquid Chromatography – Ultraviolet Detector"). |

| | |
|-------------------|---|
| I: | Intensidad luminosa ó cantidad de fotones por unidad de tiempo, s^{-1} . |
| IEP: | Punto isoeléctrico ("Isoelectric Point"). |
| IUPAC: | "International Union of Pure and Applied Chemistry". |
| IR | Radiación Infrarroja. |
| I_t : | Intensidad de luz transmitida por un sistema, s^{-1} . |
| I_0 : | Intensidad de luz transmitida incidente sobre un sistema, s^{-1} . |
| $J_{sed.}$: | Flujo de sedimentación, $m^{-2}\cdot s^{-1}$. |
| K: | Constante de adsorción de una molécula sobre una superficie, mol^{-1} . |
| K_i : | Constante de adsorción de una sustancia tipo "i" sobre una superficie, mol^{-1} . |
| κ : | Parámetro de Debye-Hückel, nm^{-1} . κ^{-1} es el espesor de la doble capa eléctrica. |
| K_B : | Constante de Boltzmann, $1.381 \times 10^{-23} J/K$. |
| $K_{ap.}$: | Constante cinética "aparente" de degradación de pseudo primer orden, L/kJ. |
| K_r : | Constante cinética de degradación, mg/L·min. |
| $\lambda_{p,0}$: | Conductividad eléctrica de una partícula o de una disolución, $Ohm^{-1}\cdot cm^{-1}$. |
| L_D : | Longitud de Debye de un semiconductor, nm. |
| LD50: | Dosis letal para un 50% de los organismos bioensayados ("Lethal Dose"), mg/kg. |
| LOD: | Límite de detección de un detector ("Lowest Observed Detection"). |
| LOQ: | Límite de cuantificación de un dispositivo de medida ("Lowest Observed Quantification"). |
| L_{99} : | Longitud de paso óptico de un reactor tal que en su interior se extingue el 99% de la radiación incidente, cm. |
| M_e^* : | Masa efectiva de un portador de carga negativa en la banda de conducción de un semiconductor, g. |
| M_h^* : | Masa efectiva de un portador de carga positiva en la banda de valencia de un semiconductor, g. |
| m_i : | Masa molecular de de una sustancia de tipo "i", g. |
| M_i : | Masa molar aparente de una sustancia de tipo "i", g/mol. |
| μ : | Potencial electroquímico, mV. |
| μ^0 : | Potencial redox estándar de un electrolito, mV. |
| μ_e : | Movilidad electroforética, $m^2/V\cdot s$. |
| Modelo L-H: | Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood. |
| n: | Concentración volumétrica de partículas de una suspensión, cm^{-3} . Densidad volumétrica de electrones en la Banda de Conducción, cm^{-3} . |

| | |
|-------------------------|---|
| n_i : | Densidad de volumen intrínseca de portadores de carga, cm^{-3} . |
| N^0 : | Concentración de iones de una disolución homogénea, cm^{-3} . |
| N_A : | Número de Avogadro, $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. |
| N_C : | Densidad efectiva de estados electrónicos en el fondo energético de la banda de conducción, cm^{-3} . |
| N_D : | Concentración de una impureza donadora de electrones, cm^{-3} . |
| N_s : | Densidad superficial de grupos ionizables en la superficie de una partícula, cm^{-2} . |
| N_V : | Densidad efectiva de estados de huecos en el techo energético de la banda de valencia, cm^{-3} . |
| η : | Viscosidad, $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. |
| p : | Densidad volumétrica de huecos en la Banda de Valencia, cm^{-3} . |
| P : | Presión, mm de Hg, atm ó kg/m^2 . |
| Π : | Presión osmótica, mm de Hg, atm ó kg/m^2 . |
| PCS: | Espectroscopía de Fotocorrelación ("Photon Correlation Spectroscopy"). |
| PSA: | Plataforma Solar de Almería. |
| PZC: | Punto de carga nula ("Point of Zero Charge"). |
| \vec{q} : | Vector de onda entre un haz de luz incidente y otro dispersado. |
| $Q_{\text{COT},50\%}$: | Energía ultravioleta global por unidad de superficie necesaria para mineralizar el 50% del carbono orgánico total inicial de una disolución, kJ/m^2 . |
| $Q_\lambda(t)$: | Energía radiante global en un instante t a una longitud de onda λ , kJ/L . |
| $Q_{\text{UV},n}$: | Energía radiante ultravioleta global acumulada durante un tiempo t_n , kJ/L . |
| θ_a : | Semiángulo de aceptación de un colector de radiación, rad. |
| r : | Velocidad de degradación de un compuesto, $\text{mg}/\text{L} \cdot \text{min}$. |
| r_0 : | Velocidad inicial de degradación de un compuesto, $\text{mg}/\text{L} \cdot \text{min}$. |
| R : | Constante de los gases, $8.314 \text{ J}/\text{mol} \cdot \text{K}$. |
| ρ : | Densidad de un material o medio homogéneo, g/cm^3 . |
| ρ_p : | Densidad de una partícula, g/cm^3 . |
| ρ_q : | Densidad columétrica de carga, C/cm^3 . |
| R.E.C.: | Región especial de carga en la superficie de un semiconductor. |
| $r_{Q,0}$: | Velocidad inicial de degradación de un compuesto frente a $Q_{\text{UV},n}$, mg/kJ . |
| $r_{\text{UV},0}$: | Velocidad inicial de degradación de un compuesto frente a $(E/S)_{\text{UV}}$, $\text{mg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{kJ}^{-1}$. |
| σ_0 : | Densidad de carga en la superficie de una partícula, C/cm^2 . |

| | |
|---------------|--|
| σ_d : | Densidad superficial de carga en la capa difusa de una partícula, C/cm ² . |
| σ_s : | Densidad superficial de carga en la capa de Stern de una partícula, C/cm ² . |
| S_e : | Área específica, m ² /g. |
| s-e: | Interfase semiconductor – electrolito. |
| T: | Temperatura, °C ó K. |
| TEM: | Miscroscopía electrónica de transmisión ("Transmisión Electrón Microscopy"). |
| Tipo-n: | Semiconductor donde los electrones son portadores de carga mayoritarios. |
| Tipo-p: | Semiconductor donde los huecos son portadores de carga mayoritarios. |
| Unión p-n: | Unión de dos semiconductores, uno de tipo-p y otro de tipo-n. |
| UV | Radiación ultravioleta. |
| UV_G | Intensidad de radiación ultravioleta (solar) global instantánea, W/m ² . |
| \vec{V} : | Velocidad lineal de una partícula, m/s. |
| \vec{V}_0 : | Velocidad lineal de sedimentación de una partícula en suspensión, m/s. |
| V_A : | Potencial de interacción atractiva, V ó mV. |
| V_{hs} : | Potencial de interacción de tipo <i>esferas duras</i> ("Hard Sphere Potencial"), V ó mV. |
| $V_{ilum.}$: | Volumen iluminado de un reactor, L. |
| V_R : | Potencial de interacción repulsiva, V ó mV. |
| V_t : | Volumen total de un reactor, L. |
| V_{total} : | Potencial total de interacción, V ó mV. |
| VIS | Radiación visible. |
| w: | Espesor de la región espacial de carga de un semiconductor, nm. |
| ω : | Anchura de una función de distribución de Gauss. |
| XRD: | Difracción de Rayos X ("X-Ray Diffraction"). |
| ψ_0 : | Potencial superficial de una partícula, mV. |
| ψ_d : | Potencial difuso de la doble capa eléctrica de una partícula, mV. |
| ψ_s : | Potencial de Stern de la doble capa eléctrica de una partícula, mV. |
| ζ : | Potencial zeta, mV. |