

CAPÍTOL 5. PROPIETATS FOTOCATALITIQUES

5.1. OPTIMITZACIÓ DE LA VELOCITAT DE FOTODEGRADACIÓ

Per a aquest estudi s'han utilitzat mostres anàlogues a les que han estat analitzades per AFM per determinar el seus mecanismes de creixement (veure capítol 4). Com a referència per a la fotocatalisi ha estat utilitzada una solució de blau de metilè i la radiació ha estat ultraviolada i visible, mitjançant la làmpada ULTRAVITALUX i i estrictament visible gràcies a la làmpada PHILUX (veure capítol 3.4.1.).

Com ja s'ha indicat en els capítols anteriors el procés fotodegradatiu necessita de fotoportadors que són produïts a l'interior del film d'anatasa i que han de difondre cap a la superfície per a, posteriorment, ser transferits als compostos orgànics que seran degradats. L'optimització del procés de fotodegradació es pot encarar, per tant, des de dos punts de vista: l'optimització de la massa de catalitzador actiu (gruix de la pel·lícula) i l'estat de la superfície.

5.1.1.EFECTE DEL GRUIX EN LA VELOCITAT DE FOTODEGRADACIÓ

En relació a l'augment de massa de catalitzador, un supòsit que es podria fer abans d'iniciar aquests experiments, és que en augmentar el gruix de les mostres (augmenta la massa activable) estem incrementant el possible nombre de parells electró-forat que arriben a la superfície. A un major espessor una major producció d'aquests portadors.

A la figura 5.1 es representen les variacions de la velocitat de fotodegradació obtingudes per a aquestes mostres en funció del gruix. S'observa com existeix una zona inicial on la velocitat augmenta ràpidament per a posteriorment mantenir-se més o menys constant després d'una petita caiguda.

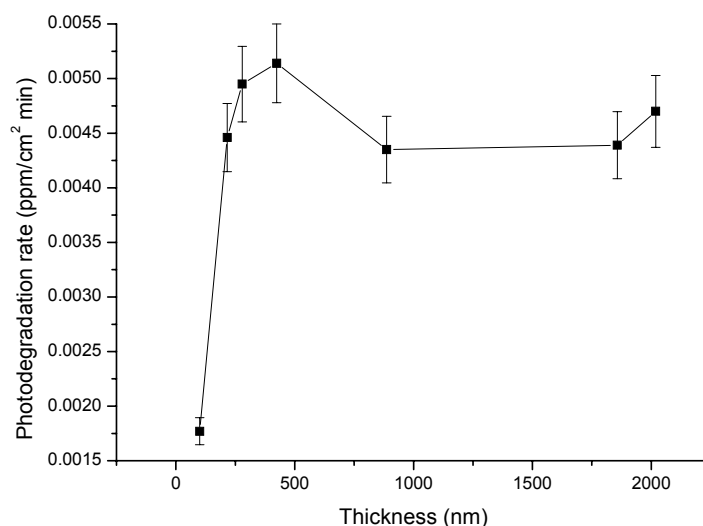


Figura 5.1 Evolució de la velocitat de fotodegradació en funció del gruix de les capes.

La primera part (gruix fins a uns 350 nm), on s'experimenta aquest augment de la velocitat de fotodegradació en funció del gruix, semblaria estar d'acord amb el supòsit que hem fet anteriorment de que la velocitat augmentarà en funció de la major quantitat de catalitzador.

Encara que la literatura no és molt abundant en dades sobre aquest tipus d'estudis en H.Tada et al.¹ es presenta una situació semblant a la nostra, encara que el material va ser crescut per sol-gel. La forma de la corba que representa la velocitat de degradació en funció del gruix és molt semblant: el mecanisme que la modula és simplement l'increment de la radiació absorbida amb l'augment del gruix. En aquest article la difusió dels portadors és simulada mitjançant una equació de difusió convencional. L'estat de la superfície no intervé.

Apareix aquí un concepte important com és el gruix òptim, és a dir el gruix a partir del qual la velocitat de fotodegradació es manté constant encara que aquell sigui augmentat. En el nostre cas observem que efectivament apareix aquest fet. Aquest gruix ha d'estar relacionat amb el temps de vida mig dels portadors i per tant amb la longitud mitja de difusió (distància màxima que poden recórrer els excitons sense recombinar-se). Al mateix temps aquests dos paràmetres vindran influenciats per la cristal·linitat i qualitat del material, i per la penetració de la llum en la mostra.

El màxim de la corba de fotodegradació (veure figura 5.1.) està al voltant dels 350 nm. Si aquest és el valor per la longitud de difusió, per a gruixos més grans de 350 nm és lògic pensar que la velocitat de fotodegradació sigui estable perquè els fotoportadors formats a majors profunditats no arriben a la superfície.

La longitud de difusió és una mica superior, en el nostre cas (350 nm), a la que s'obté per a mostres crescudes per sol-gel² que es situa a poc més de 300 nm. Això constata el fet de que els dipòsits obtinguts per MOCVD són generalment d'una major qualitat cristal·lina que els preparats per sol-gel.^{3,4}

Si utilitzem aquesta longitud de difusió (L_p) igual a 350nm i sabent que el temps de vida mitja del fotoportadors (τ_p) es situa al voltant dels 100 ns⁵ podem esbrinar quin és el coeficient de difusió dels fotoportadors (D_p) en les nostres mostres.

$$L_p = (D_p \tau_p)^{1/2}$$

Obtenim un valor de $1.225 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Per altra banda en la literatura⁶ es troba que μ_e , mobilitat dels electrons en un monocristall de rutil, és de $0.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. A partir d'aquest valor i mitjançant l'equació d'Einstein

$$D_e = \mu_e k_B T / e$$

On D_e és el coeficient de difusió de l'electró, k_B és la constant de Boltzmann. Obtenim el valor de $2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Comparant el valor obtingut en el nostre cas de $1.225 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ amb el d'un monocristall ($2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) es pot concloure que estem propers al valor teòric i que l'única diferència pot provenir en que aquest últim valor està calculat per un monocristall sense defectes. Tanmateix comparant el valor obtingut per a les nostres mostres amb d'altres trobats a la literatura mitjançant a altres tècniques de dipòsit, el nostre valor és més gran, demostrant així la bona qualitat cristal·lina dels dipòsits obtinguts. Només en el cas de H. Tang et al⁷ realitzant aproximacions teòriques obté un valor superior, a prop de $1 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ però aquest valor de la mobilitat electrònica no té en consideració la interacció de càrregues, i per tant el valor de la mobilitat electrònica està sobrestimat.

En la següent figura es presenta una sèrie de fotografies realitzades per HREM on es pot constatar la cristal·linitat de les mostres preparades per MOCVD.

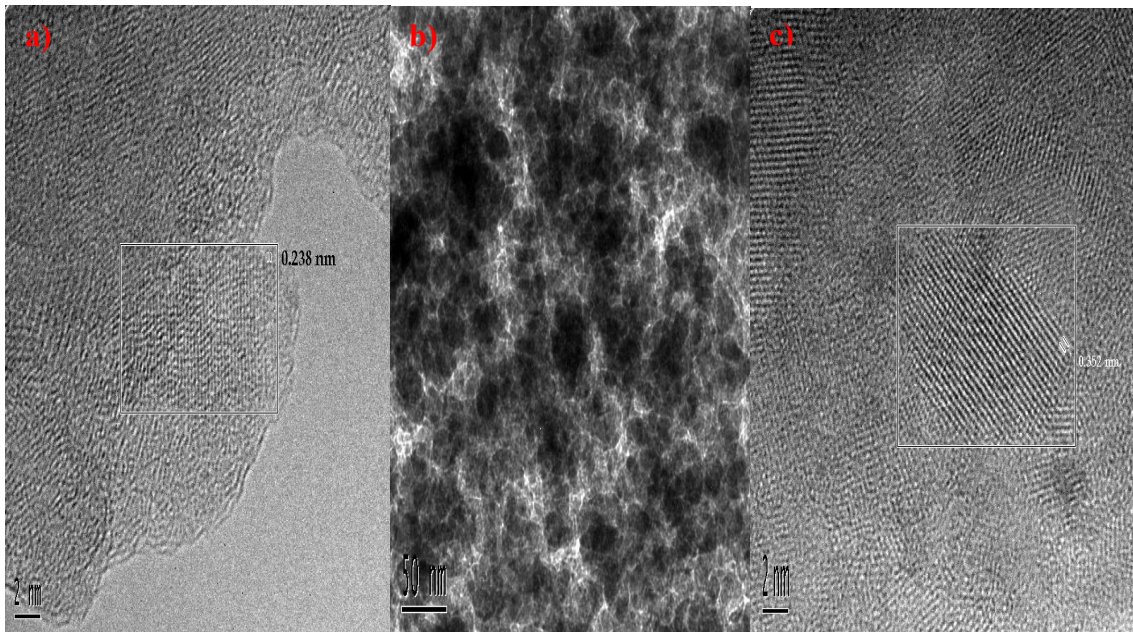


Figura 5.2 a) Imatge en HREM de la mostra Ts1 dipositada en vidre en eix de visió $\langle 100 \rangle$. La distància interplanar de 2.38 \AA correspon als plans (004) b) Imatge més general de la mateixa mostra c) Visió per un altre eix de visió $\langle 121 \rangle$, la distància interplanar indicada en aquest cas és de 3.52 \AA que corresponen als plans (101).

Si comparem els valors obtinguts de gruix òptim amb els espessors pels quals els diferents mecanismes de creixement entren en joc (capítol 4) podem concloure que en el nostre cas i a efectes fotodegradatius, el canvi del mecanisme de creixement que ha estat detectat a partir d'uns 400 nm (veure apartat 4.2) és irrellevant doncs el valor de la velocitat de fotodegradació es manté constant i a més és independent de l'àrea/sites superficials a partir del gruix òptim. El "plateau" que apareix hauria de ser entès com una limitació en el nombre de portadors que arriben a la superfície i que dependrà de la seva longitud de difusió.

5.1.2. EFECTE DE L'ESTAT DE SUPERFÍCIE

Per altra banda havíem indicat inicialment que els dos paràmetres que influenciaven la fotocatalisi eren l'augment de gruix i l'estat de la superfície. Una vegada estudiat el gruix ens quedava veure la influència de l'estat de la superfície sobre la velocitat de fotodegradació.

Amb aquest objectiu s'han analitzat mostres de gruix proper a 500 nanòmetres per sobre el gruix òptim i dins el "plateau" indicat a la figura 5.1. Els fluxos de gas dins del reactor es van variar lleugerament per tal d'obtenir rugositats diverses tot i mantenint l'estequiometria de les mostres (TiO₂).

La fotodegradació de la solució de blau de metilè utilitzant aquestes mostres sota radiació ultraviolada- visible, varia en funció de la rugositat de forma lineal com es mostra a la figura 5.3.

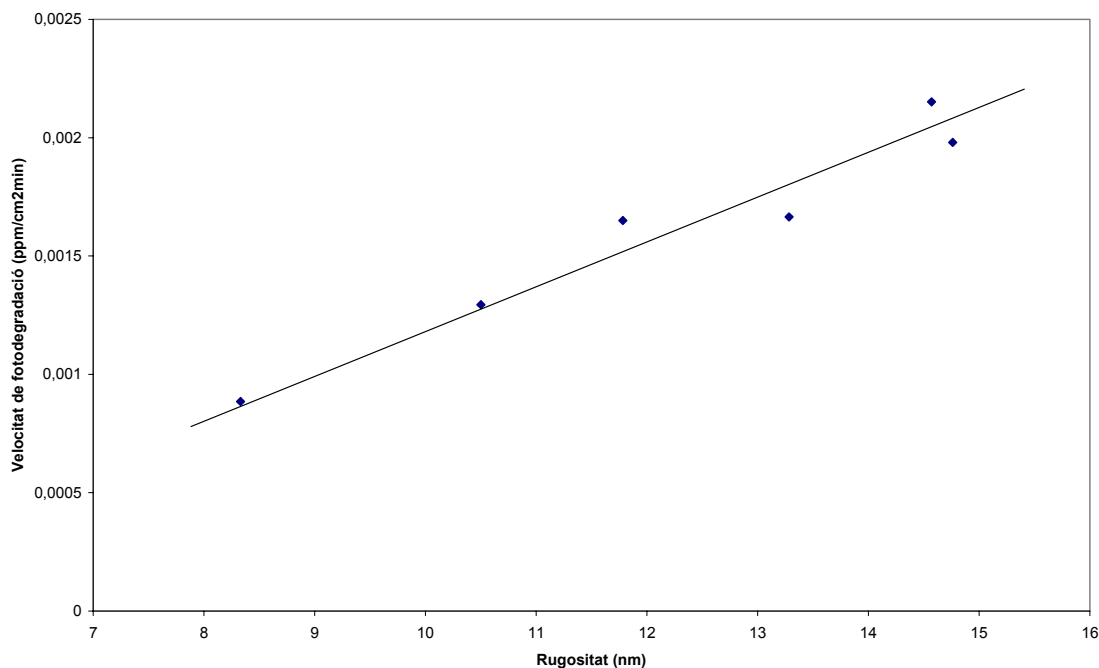


Figura 5.3. Evolució de la velocitat de fotodegradació en ultraviolat-visible en front de la rugositat (rms)

Encara que estem en un gruix superior al gruix òptim existeix un cert creixement en la velocitat de fotodegradació en variar la rugositat. A l'augmentar la rugositat s'experimenta un augment en la velocitat de fotodegradació. Segons la figura 4.2. la morfologia superficial es deguda, per longituds semblants a la mida de gra, a un creixement inestable. Per petites modificacions de les condicions de preparació el sistema reacciona canviant ràpidament les característiques de creixement (rugositat) tenint com a valor central 12 nm. (veure fig.4.8. i fig.5.3.). Aquest fet permet avaluar la seva influència en els processos fotocatalítics. A una major rugositat l'àrea superficial també augmenta de manera que la superfície de contacte entre els fotoportadors produïts i la solució és major.

Semblaria que les protuberàncies associades a la rugositat són un dels principals actors de la transferència de càrrega cap a la solució que conté el material orgànic a degradar.

5.2. EFECTES DEL SUBSTRAT SOBRE LA VELOCITAT DE FOTODEGRADACIÓ

Les aplicacions de la fotocatalisi a problemes mediambientals té unes exigències pròpies que cal discutir acuradament. L'activació dels processos de fotodegradació mitjançant llum solar és un requeriment fonamental perquè el procés sigui sostenible i econòmicament desitjable però el cost dels materials emprats en el procés (substrats i titania) i de la tècnica de processat és una part important a tenir en comte.

Independentment que l'aplicació del procés necessiti d'una il·luminació frontal o a través de la capa fotoactiva un requeriment important, al menys en el nostre estudi, és que el substrat sigui transparent a la llum. Això li dona una major generalitat. Si el substrat ha de ser una finestra que abarqui des del UV al visible, el millor substrat seria el quars però el seu preu és alt (80€/kg). Si solament ho ha de ser, bàsicament, per la radiació visible el vidre és suficient i a més el seu preu és un ordre de magnitud inferior.

En contrapartida, com ha estat amplament demostrat a la literatura, la presència de elements alcalins o alcalins terris en el vidre pot donar lloc a difusions no desitjades cap a la titania que si creixarà a sobre i induir processos de recombinació o trapping que vagin en detriment de la eficiència del procés.

Es el nostre propòsit, en aquest capítol, estudiar la influència del substrat sobre de les capacitats fotodegradadores de la titania. Si la radiació activadora inclou UV i visible compararem les prestacions de la titania estequiomètrica crescuda sobre de quars i vidre i les compararem amb el referent més idoni que és el pols DEGUSSA P25. Si la radiació es exclusivament visible compararem les prestacions de la titania subestekiomètrica crescuda sobre ambdós tipus de substrat. Aquí la comparació amb el pols no serà possible donat que aquest no presenta activitat sota aquesta radiació.

Tots aquest resultats en permetran trobar el millor compromís i quan i com la pèrdua d'eficiència que pot comportar l'ús de vidre pot ésser compensada per l'extensió de l'activitat cap el visible que permet la titania subestekiomètrica.

5.2.1. EFECTES SOBRE LA VELOCITAT DE FOTODEGRADACIÓ SOTA RADIACIÓ ULTRAVIOLADA-VISIBLE

S'ha analitzat la velocitat de fotodegradació sota radiació ultraviolada- visible per a tres mostres diferents: una mostra dipositada sobre vidre, una sobre quars i una tercera de pols Degussa P-25 de la mateixa massa total de catalitzador que les anteriors que servirà de mostra patró⁸. Totes les mostres són d'òxid de titani estequiomètric. A la figura 5.4 es representen els valors obtinguts.

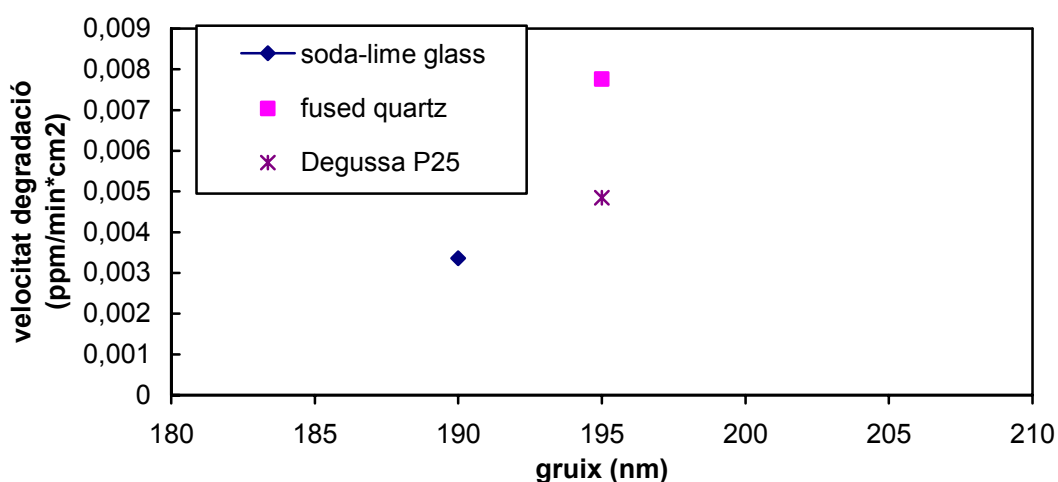


Figura 5.4. Figura comparativa de les velocitats de fotodegradació en front del substrat utilitzat.

S'observa que existeix una diferència, d'un 50%, entre les velocitats de fotodegradació per a mostres dipositades sobre quars que sobre vidre. Significativa també és la diferència entre la pel·lícula obtinguda sobre de quars i la mostra de pols Degussa P25.

Podem concloure, per tant, que les mostres dipositades per MOCVD poden presentar una major velocitat que el patró de referència, en el cas de que les capes estiguin preparades sobre quars. D'igual manera l'efecte ja descrit en la literatura respecte a la difusió de metalls alcalins i alcalins terris també sembla donar-se en les nostres mostres dipositades sobre vidre.

L'augment de gruix de les pel·lícules dipositades sobre vidre farà arribar a valors semblants al Degussa P-25 (figura 5.1.). Una millora sobre les condicions de preparació permetrà optimitzar aquest valor encara que es mantindrà lluny de l'obtingut per al material crescut sobre quars.

5.2.2 EFECTES EN LA VELOCITAT DE FOTODEGRADACIÓ SOTA RADIACIÓ VISIBLE

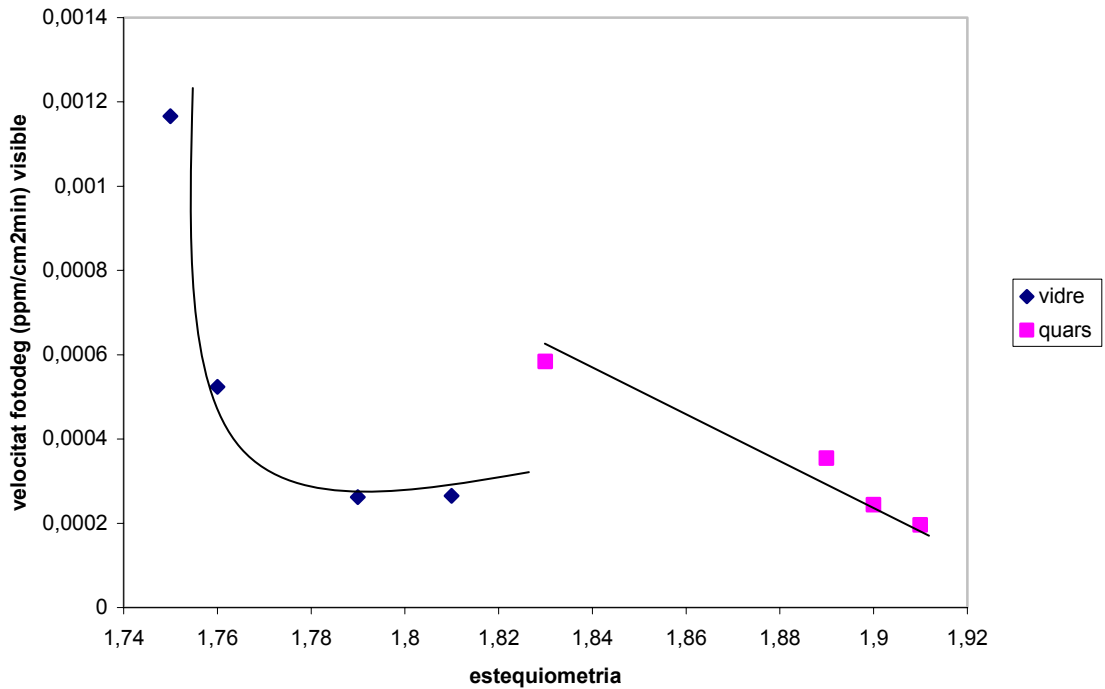
En el capítol 5 hem discutit com la presència de metalls alcalins i alcalins terris del substrat afavoria probablement un creixement subestequiometric de les capes primes d'òxid de titani. Però per altra banda acabem de veure en l'apartat anterior que la presència d'aquests juga un paper alentidor de la velocitat de fotodegradació, ja que actuen com a trampes per als electrons.

Davant d'aquestes dades només caldria pensar en sintetitzar mostres de gruix considerable i així evitariem per complet aquest problema. Però l'augment de cost degut a la seva preparació aconsellen treballar en el menor gruix possible.

Tal i com hem vist en el capítol 4 s'han sintetitzat una sèrie de capes primes sobre ambdós tipus de substrats essent cada grup (vidre i quars) obtinguts a diferents condicions de preparació (veure capítol 4.4). Posteriorment s'han sotmès a proves de fotodegradació sota radiació visible. Els gruixos estan fixats a 500 nm superant al valor òptim en 150 nm per minimitzar la possible influència de la composició química del vidre.

La figura 5.5 recull l'evolució de les velocitats de fotodegradació de capes de diferent subestequiometria que han estat crescudes (parell a parell) sota les mateixes condicions de preparació.

Figura 5.5. Representació gràfica de l'evolució de la velocitat de fotodegradació del blau de metilè sota radiació visible en front de l'estequiometria de les mostres dipositades sobre vidre i quars.



Aquests experiments no s'han pogut comparar amb un patró com és el Degussa P25 degut a que aquest no és actiu sota radiació visible. No ha estat possible un producte alternatiu degut a l'escassetat de materials fotodegradatius sota radiació visible i per tant de patrons amb el que es pugui referenciar els resultats obtinguts.

Sota les mateixes condicions de preparació els dipòsits presenten subestequiometries en oxigen diferents, la qual cosa dona lloc a diferències notables en les capacitats de fotodegradació.

Però un altre fet que es pot extreure de la gràfica és que la velocitat absoluta de fotodegradació en visible és major per a les mostres dipositades en vidre que per a les mostres dipositades sobre quars. Aquest és un fet totalment contrari al que s'observa en radiació ultraviolada- visible. Tal i com hem descrit, el substrat juga un paper molt important en l'estequiometria, i aquesta és la responsable de l'activitat o no en el visible. Per tant, un dipòsit que presenti un major nombre de vacants d'oxigen presenta una major velocitat de fotodegradació sota radiació visible.

5.3. EFECTE DEL NITROGEN EN LA VELOCITAT DE FOTODEGRADACIÓ

A un article publicat per Asahi et al. a Science,¹² els autors demostren que pel·lícules de composició $\text{TiO}_2\text{-xN}_x$ han mostrat un desplaçament de la absorció òptica cap el visible. El propòsit del present apartat és demostrar, seguint el mateix procediment que els autors d'aquest article, que el origen del desplaçament de l'absorció cap el visible de les nostres mostres de titania subestequiomètrica no prové de cap dopatge per nitrogen. Òbviament l'origen del nitrogen en les capes seria el gas portador que ha estat emprat en el seu creixement en el procés CVD.

Per investigar els estats N en el $\text{TiO}_2\text{-xN}_x$ els autors han mesurat els nivells interns N1s mitjançant espectroscòpia de fotoemissió (XPS). Van aparèixer tres pics amb energies d'enllaç avaluades en 402, 400 i 396 eV (veure fig. 5.7 A). S'elaboraren també dipòsits de TiO_2 que inclouen molt petites quantitats de N; tot i així el pic a 396 eV no era observat (fig. 5,7A) per tant podem prendre aquesta senyal com l'empremta del nitrogen inclòs a la xarxa de l'òxid de titani.

Mesures fetes per XPS sobre la superfície de mostres subestequiomètriques demostren que aquella està essencialment dominada per ions Ti^{4+} . Estats més baixos d'oxidació que són fàcilment identificables per XPS no han estat observats dins l'error experimental associat. La superfície és bàsicament estequiomètrica. S'ha observat, també, un feble senyal únic de N1s a 399.6 eV d'energia d'enllaç (~1 at-%) però cap indicati del pic 396 eV que ha estat atribuït a nitrogen atòmic substitucional en el compost $\text{TiO}_2\text{-xN}_x$. (veure figura 5.7.B). Les nostres capes no presenten signes medibles de dopatge per nitrogen. Cal concloure doncs, que el desplaçament de l'absorció òptica cap el visible ha d'ésser atribuït exclusivament a la presència de una concentració de vacants d'oxigen tal i com ha estat establert fins ara.

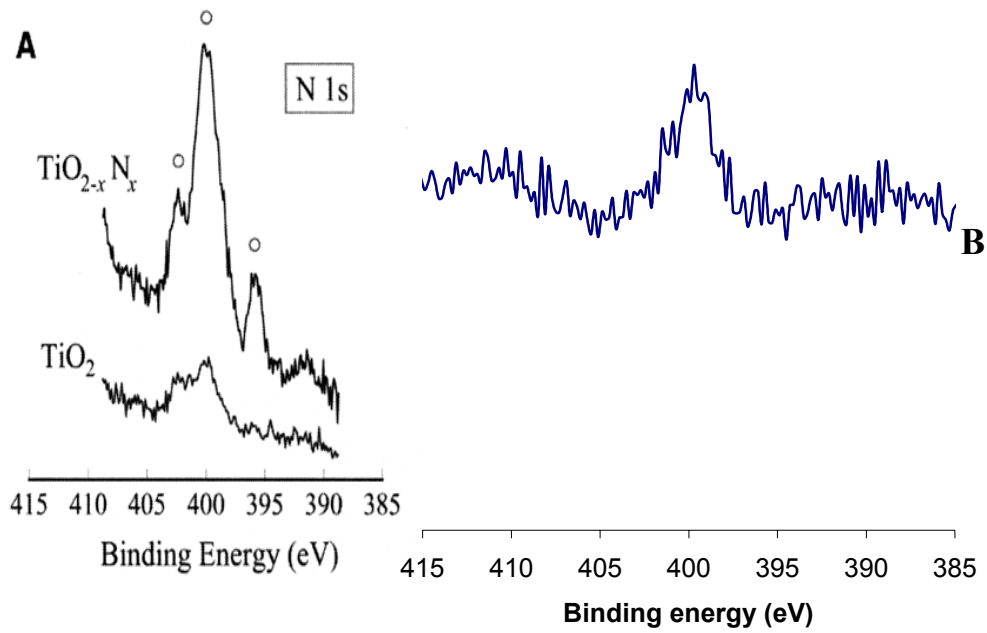


Figura 5.7. A: Espectre (part esquerra) extret de la revista science^{Error! Marcador no definido.}. Al pic situat a 396 eV és l'empremta del material dopat per nitrogen. B: Espectre d'una mostra de TiO_2 (Ts1) amb un alt percentatge de nitrogen a l'interior del reactor en la seva síntesis. No s'observa senyal provinent del nitrogen a 396 eV.

REFERÈNCIES

- ¹ H. Tada, M. Tanaka, Langmuir 13 (1997), 360-364
- ² R. Könenkamp, A. Wahi, P. Hoyer, Thin Solid Films, 246 (1-2), (1994), 13-16
- ³ Kuo-Hua Wang, Yung-Hsu Hsieh, Peng-Wen Chao , Chen-Yu Cgang, Journal of Hazardous Materials, 95(1-2), (2002),161-174
- ⁴ Jun-Ying Zhang, Ian W. Boyd, B. J. O'Sullivan, P. K. Hurley, P. V. Kelly, J. -P. Sénateur, Journal of Non-Crystalline Solids, 303 (1), (2002), (134-138)
- ⁵ Energy Resources through Photochemistry and catalysis, M. Graetzel, Ed. Academic Press, New York 1983
- ⁶ CRC Materials Science and Engineering Handbook
- ⁷ H. Tang, K. Prasad, S. Sanjines, F. Levy, J. Appl. Phys 75 (4), 1994, 2042-2047
- ⁸ N. Serpone, A. Salinaro, Pure & Appl. Chem., 71 (2), (1999), 303-320

CAPÍTOL 6. DIFERENTS APLICACIONS INDUSTRIALS

Un cop optimitzades les condicions de preparació de les capes per tal d'obtenir fotodegradació en el visible, s'inicia l'avaluació de l'aplicació industrial d'aquest procés per a l'eliminació de dos contaminants molt importants: el nonilfenol i les dioxines. Les mostres utilitzades per a aquests experiments van ser preparades sobre vidre amb un gruix proper a 500 nm en el reactor d'escalat industrial.

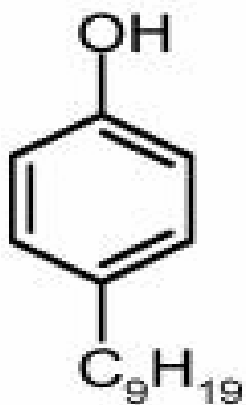
6.1. FOTODEGRADACIÓ DE NONILFENOLS

6.1.1. INTRODUCCIÓ ALS NONILFENOLS

Els alquil fenols etoxilats, i en particular els nonilfenols etoxilats, són fortament utilitzats com a surfactants no iònics^{1,2} que posteriorment són alliberats en grans quantitats per ser tractats en depuradores d'aigües residuals, en el millor dels casos. En molts d'altres són abocats a llocs on no hi ha plantes de tractament. Els nonilfenols etoxilats poden ser biològicament degradats tant en plantes de depuració d'aigües com en ambients naturals. Però pel cas específic del nonilfenol aquest presenta una estabilitat elevada, de vegades més que el surfactant de partida, i pot ser trobat en aigües d'entrada a plantes depuradores³ sense haver estat degradat pel medi.

El nonilfenol, en particular, es troba en alta concentració en fangs provinents de depuradores que després són alliberats com a adobs agrícoles. Estudis recents demostren que el temps de vida mitja d'aquest nonilfenol en fangs es troba entre 28 i 104 dies^{4,5}, donant una idea de l'alta estabilitat d'aquest compost present en el medi. Tot això fa que les autoritats considerin al nonilfenol com una substància a controlar específicament.

Ja en el 1988 l'agència de protecció mediambiental del Canadà (CEPA) va decidir fer un estudi sobre les substàncies més contaminants presents en el seu medi. Al 1989 es feia públic un primer llistat⁶. En aquest hi apareixien 144 substàncies que incloïen compostos orgànics i metalls. Encara que posteriors pressions polítiques i d'altres provinents de diferents tipus d'indústries van aconseguir reduir el nombre de substàncies a 45 en el desembre del 1995⁷. El nonilfenol apareixia dins de les dues llistes i d'una manera molt especial. La descripció que es feia per part d'un comitè d'experts del Ministeri, que van redactar la llista en el 1995, deia al respecte del nonilfenol : “ El nonilfenol es alliberat al medi principalment per la indústria tèxtil i paperera. També, però en menor grau, es alliberat en la producció de carbó, pintures de làtex, greixos i olis lubricants, pesticides i detergents industrials. Han estat demostrats efectes adversos per la salut en invertebrats, peixos, mamífers i algues. Hi ha també constància de que poden interferir en l'activitat endocrina. Es requereix d'un estudi per determinar els límits d'exposició i els riscos que poden derivar al medi ambient i a la salut dels humans en el Canadà.”



Propietat/ Especificació	Nonilfenol
Numero registre	84852-15-3
CAS	
Formula molecular	C ₁₅ H ₂₄ O
Pes molecular	220.3
Punt ebull. °C (kPa)	295-320 (101.3)
Color	Sense color (líquid)
Gravetat especifica	0.953
pK _a	10.7
Pressió de vapor	(4.5±3.5)x 10 ⁻³ Pa
Solubilitat mg/L	5.4
Log K _{ow}	4.48
Constant per la llei Henry	11.02 Pa m ³ /mol

Figura 6.1 Formula molecular i diferents propietats del nonilfenol.

A més a més de l'alta estabilitat que presenta el nonilfenol en el medi s'hi ha d'afegir la poca solubilitat en aigua, tal i com podem veure a la figura 6.1. Això provoca que aquesta substància tingui molta afinitat pels greixos. La seva alta solubilitat en lípids produeix una acumulació en els teixits adiposos dels animals, la qual cosa fa que la seva degradació en els organismes sigui més complexa⁸ i per tant augmenti la seva toxicitat al poder entrar en la cadena tròfica.

Estudis recents demostren la gran toxicitat del nonilfenol en aigua; així s'estableix la toxicitat en peixos entre 17-3000 µg/L⁹, per exemple entre 135 i 350 µg/L per a *Phimephales promelas*^{10,11,12}, entre 130 i 190 µg/L per al *Salmo Solar*¹³. En invertebrats s'estableix entre 20 i 3000µg/L¹⁴, per exemple a la *Daphnia magna* es determina entre 100 i 190 µg/L^{15,16} En algues s'ha establert entre 27-2500 µg/L; com a exemple, les algues marines, *Skeletonema costatum*, tenen com a límit 27 µg/L¹⁷.

Tal i com es pot veure a la literatura, el nonilfenol causa un nombre molt elevat d'efectes estrogènics en organismes aquàtics; encara que la resposta d'aquests compostos es troba ordres de magnitud lluny del compost més danyí (el 17β-estradiol), aquesta no ha de ser descartada¹⁸.

Per la qual cosa, si sumem els efectes toxicològics en el medi als efectes estrogènics que poden comportar als organismes aquàtics i a la seva alta persistència fa que el nonilfenol sigui a hores d'ara un compost a eliminar.

Pel que es refereix a estudis tant de toxicitat com d'alteració hormonal en els humans no és gaire clara la influència que pot presentar el nonilfenol en aquests aspectes. Encara que es pensa que les dades obtingudes per a les diferents espècies i organismes estudiats són extrapolables als humans, algunes institucions oficials són contraris a fer-ho, segurament influenciades per les indústries que utilitzen el nonilfenol en els seus processos.

6.1.2. FOTODEGRADACIÓ DE NONILFENOLS

Tal i com hem apuntat en l'apartat anterior la degradació de nonilfenol present a la natura és un aspecte de creixent interès. En alguns articles publicats ja es presenten vies i possibilitats per a degradar-lo¹⁹. La utilització de la fotocatalisi per a degradar el nonilfenol ja ha estat publicada, però sota radiació ultraviolada²⁰. Tenint en compte els resultats obtinguts amb els dipòsits d'anatasa subestequiomètrica i sota radiació visible es va pensar en estudiar la fotodegradació del nonilfenol sota radiació visible per conèixer la influència d'aquesta part de l'espectre electromagnètic (90% de l'espectre solar) sobre els complexos fenòmens de fotodegradació d'aquest compostos tant nocius. Addicionalment, hom evitava tots els fenòmens de autodegradació associats a la radiació UV llunyana.

Per a tal fi es va utilitzar una solució de nonilfenol, en 250 ml d'acetona, de qualitat HPLC, tot subministrat per Aldrich. Tenint en compte els valors límits de toxicitat i d'anàlisi es va decidir fer la solució amb una concentració de $4.685 \cdot 10^{-4}$ g/ml. D'aquesta solució es van prendre amb microxeringa 100 μ l i 400 μ l, depenent de l'experiment. Aquest volum es va dipositar sobre la superfície dels films d'òxid de titani gota a gota. Una vegada dipositada aquesta solució, la mostra es va deixar eixugar a l'aire, sota una atmosfera de nitrogen per evitar contaminació externa. Els dipòsits subestequiomètrics que es van utilitzar per a aquests experiments eren crescuts sobre vidre i tenien el mateix gruix (500 nm). L'estequiometria en oxigen era propera a 1.95.

Per a l'experiment 1 es va utilitzar una mostra amb 1.4 cm² de superfície amb una concentració inicial de 46,85 μ g de nonilfenol dipositada sobre la superfície (100 μ l) i es van prendre mostres després d'irradiar 0, 15 i 30 minuts. Per l'experiment 2 i 3 es va utilitzar una capa amb 0,8 cm² de superfície i es va dipositar 46,85 μ g (100 μ l) i 187,4 μ g per als experiments 2 i 3, respectivament. Els temps d'irradiació van ser 0, 5, 20, 35 minuts pel cas 2 i pel cas 3 van ser 0, 10, 20 i 30 minuts.

Els experiments es van realitzar dins de la caixa de fotodegradació i sota il·luminació visible (làmpada Phillips Philux 70W amb energia 0.403 mW cm^{-2}). Una vegada les mostres havien estat irradiades es va procedir a recuperar el nonilfenol que restava a la superfície mitjançant dissolució en acetona i aplicació d'ultrasons durant 15 minuts. S'han realitzat anàlisi del percentatge de recuperació i aquest es situa en més d'un 95%.

Els extractes provinents del procés de recuperació van ser analitzats en un HRGC/MS (cromatògraf de gasos d'alta resolució) acoblat a un quadropol integrat MD-800 de la casa Fisons (Manchester, UK). La separació cromatogràfica es va dur a terme en una columna de sílica DB-5 (60 m, 0.22 mm ID, 0.25 m, 1m de gruix) de la casa J&W (Fol-stom, CA, USA). Com a gas transportador va ser utilitzat Heli a una velocitat lineal de 27 cm/s a 80°C. Després de la punxada la temperatura del forn es va establir a 80°C durant 1 min, seguit d'un increment fins a 310°C utilitzant un gradient de 5°C/min; aquesta temperatura va ser mantinguda durant 15 minuts. Les temperatures tant del injector com de la interfase es van fixar a 280°C amb un mode de treball per al injector de "splitless" durant 0.7 min²¹.

Els espectres de massa de les elucions cromatogràfiques van ser adquirits en mode SCAN (escombratge) amb un temps d'escombratge de 0.6s. Finalment, la informació obtinguda va ser processada mitjançant el programa Masslab. S'ha fet un registre selectius de ions de massa 135 i 220 (ió molecular), que tal i com s'indica a la literatura són les empremtes pròpies del nonilfenol²¹.

La figura 6.2 mostra l'evolució de la senyal corresponent al nonilfenol (ions 135+220) en front del temps d'exposició, per a l'experiment 1. En espectrometria, l'àrea total dels pics és proporcional a la concentració de la mostra punxada, per tant a partir dels espectres hem pogut obtenir els valors de concentració. Els diferents pics corresponen als diferents isòmers del nonilfenol presents a l'elució.

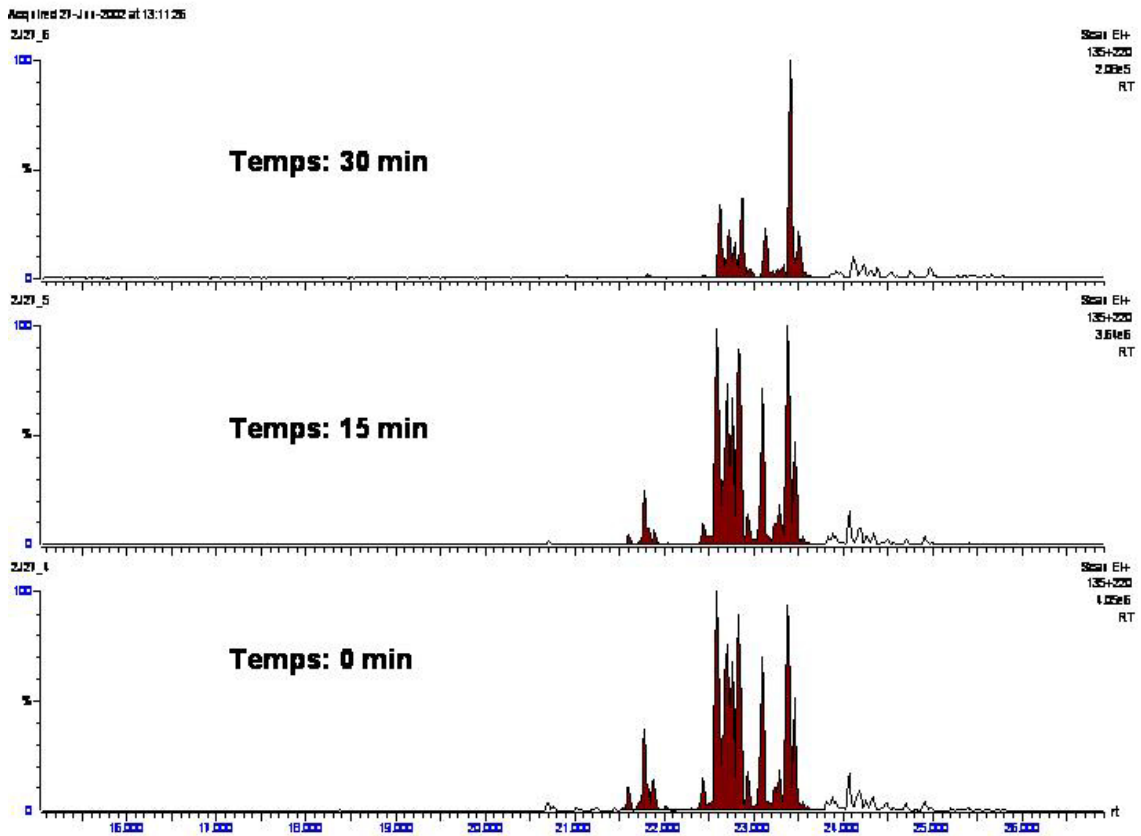


Figura 6.2. Evolució de la senyal de nonilfenol en front del temps d'exposició. En la gràfica es representen els pics normalitzats a 100 respecte el temps de retenció. En vermell es troba l'àrea que correspon als nonilfenols.

La figura 6.3. representa l'evolució de la concentració de nonilfenol en front el temps d'exposició a la llum visible per a dues mostres amb diferent àrea superficial, una amb 1.4 cm^2 (TiD 52-3, experiment 1) i 0.8 cm^2 (TS 21, experiment 2 i 3). També s'han utilitzat dues concentracions de nonilfenol diferents dipositades sobre la superfície de les mostres d'òxid de titani: $46.85 \text{ }\mu\text{g}$ (experiment 1 i 2) i $187.4 \text{ }\mu\text{g}$ (experiment 3), partint sempre de la mateixa solució inicial, però variant el volum injectat sobre la superfície de les mostres.

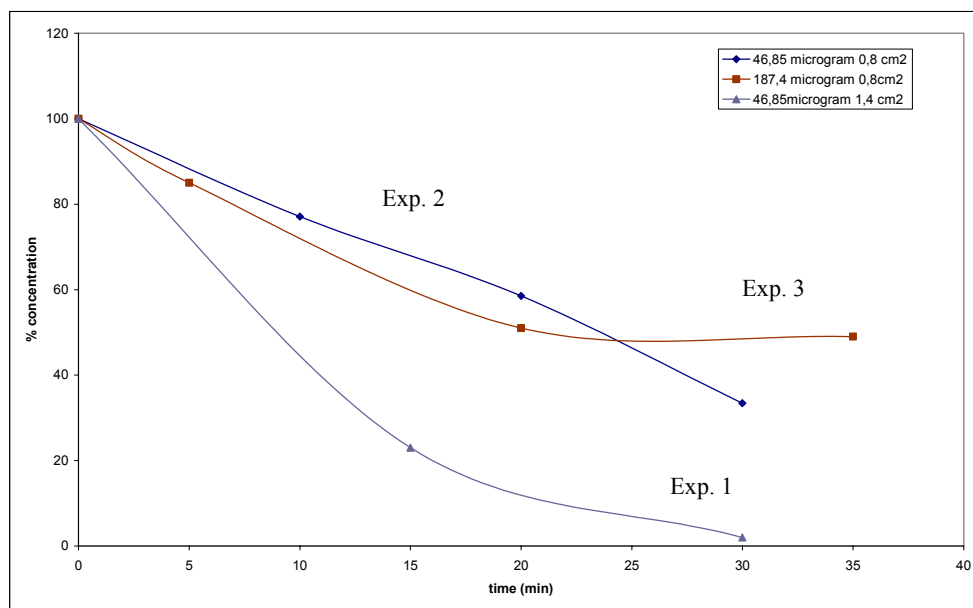


Figura 6.3. Corbes de fotodegradació en front del temps per a diferents ares superficials i concentracions diverses.

Comparant els valors dels experiments 1 i 2 és possible determinar la influència de la densitat de llocs actius en la reacció de fotodegradació, ja que la concentració de partida és la mateixa però es varia la superfície de la mostra. Tal i com es pot veure a la gràfica la velocitat de fotodegradació és major quan major és l'àrea de fotocatalitzador. A major àrea major nombre de llocs actius on es pot produir la fotocatalisi.

Per altra banda si comparem els valors de fotodegradació de l'experiment 2 amb el 3, ens dona informació de la possible influència de la concentració inicial de contaminant. Els valors de fotodegradació per als experiments 2 i 3 semblen ser força similars, almenys per a temps inferiors a 20 minuts. Per a temps d'exposició majors, la concentració de nonilfenol en l'experiment 3 es manté constant i sembla ser independent del temps d'exposició a la llum, mentre que la concentració per al experiment 2 disminueix a valors més petits que els obtinguts en l'experiment 3 per un mateix temps d'exposició a la radiació visible. Aquest fenomen pot ser explicat pel fet que a altes concentracions de nonilfenol es produeix major dispersió de la llum capaç d'arribar als llocs actius o bé que hi han menys llocs actius per unitat de nonilfenol a degradar. La estabilitat mostrada per la velocitat de degradació a l'experiment 3 no té, per nosaltres, una explicació clara i immediata.

Les condicions ideals identificades per una bona fotodegradació correspondrien a les de l'experiment 1.

Es van buscar possibles productes intermitjos tant per cromatografia líquida acoblada a un quadropol com per cromatografia gasosa. Les condicions analítiques per a la cromatografia líquida/MS van ser les següents: Cromatograf Quadropolar Mass Spectrometer Navigator, de la marca Finnigan, Masslab group, de Manchester (Gran Bretanya). Com a font de ionització es va utilitzar un electroesprai i l'anàlisi de ionització es va fer alternativament positiu i negatiu. La temperatura d'entrada abans de la columna era de 110°C amb un fluxe de gas de 225 L/h de nitrogen. La fase mòbil estava composta de Metanol/Aigua (80:20) i el seu flux era de 50 µL/min. El rang d'escombratge de pics de massa es va situar entre 100 i 1200 m/z. Sota aquestes condicions no es va trobar cap traça de possibles compostos intermitjos de degradació.

Mitjançant aquesta metodologia no és possible la detecció de productes intermitjos que tinguin grups carboxilics, aldehids i alcohols, per la qual cosa es va fer una metil·lació (mitjançant H₂SO₄/MeOH) de diversos extractes. Es va realitzar un acoblament per cromatografia de gasos/espectrofotòmetre de masses (GC/MS). En totes les anàlisis només es va detectar nonilfenol i cap altre producte. La recerca de productes intermitjos és important per tal de descartar possibles compostos que s'hagin format i podessin augmentar la toxicitat de partida.

En conclusió sota les condicions de l'experiment 1 el nonilfenol va ser degradat en 30 minuts sense que s'hagin detectat productes intermitjos.

6.2 FOTODEGRADACIÓ DE DIOXINES

6.2.1. INTRODUCCIÓ A LES DIOXINES

La confirmació que els humans estem exposats a productes químics i que aquests poden interferir en el sistema hormonal (disruptors hormonals) ha estat demostrat per molts estudis^{22,23}. Aquesta exposició prové principalment de la dieta, l'aigua, el medi ambient, atmosferes interiors, el sol i també per la ubicació que ocupem. Per exemple, els pesticides organoclorats i bifenils policlorats (PCB's) entren a l'organisme per via del menjar i l'aigua però realment arriben als humans per inhalació o contacte, especialment pel col·lectiu que professionalment es troba en contacte amb plantes industrials o en l'agricultura. Molts d'aquests organoclorats s'acumulen en l'organisme degut a la seva alta solubilitat en lípids, i poca en aigua, a més pel seu ineficient metabolisme.

Des de 1970, l'ús d'alguns organoclorats ha estat prohibit, portant una reducció en l'acumulació en el medi ambient i un decreixement, encara petit, en els humans. Altres organoclorats són encara molt utilitzats i els podem trobar fàcilment en el medi i els organismes humans. En els últims 16 anys, molts estudis han documentat un ampli rang de contingut de pesticides en el teixit adipós de pacients morts de càncer. Dades experimentals confirmen el caràcter extrogènic de molts d'aquests productes químics solubles en greixos, els quals ara són anomenats com xenostrogènics²⁴. De totes maneres no ha estat demostrada una correlació clara entre l'exposició a aquests productes químics i els desequilibris hormonals, o el rol d'aquests xenobiotics en la modulació del creixement de càncers.

El terme dioxina es refereix a un tipus d'estructura química relacionada amb hidrocarburs aromàtics halogenats que inclouen dibenzodioxines policlorades (PCDDs o dioxines pròpiament dites), dibenzofurans policlorats (PCDFs o furans) i els bifenils clorats “tipus dioxines” (PCBs). A causa de la seva estructura química són molt tòxiques i persistents en el medi. Les dioxines i els furans han estat inclosos en la llista “Dirty Dozen” de l'UNEP²⁵, i GREENPEACE descriu les dioxines com “un dels productes químics més perillosos de la terra”²⁶.

A finals de la dècada dels 60, principi dels 70, es va produir una expansió de les incineradores municipals, i al 1977, científics alemanys van demostrar que substàncies altament tòxiques, clorodibenzodioxines i clorodibenzofurans, eren alliberades al medi a través dels gasos i fums produïts²⁷.

Però les dioxines van atreure l'atenció pública després d'una explosió a la fabrica ICMESA a Seveso, Itàlia. Els productes químics van afectar un àrea de 2.8 km².²⁸ Arrel d'aquest accident, la Unió Europea va establir una directiva que va rebre el nom de directiva “Seveso” dissenyada per reduir el nombre i l'impacte d'aquest tipus d'accidents en el futur.

L'estabilitat d'aquest tipus de contaminants químics és molt superior a altres contaminants químics. Un exemple molt clar es troba a Vietnam, on la utilització de 2,3,7,8 tetraclorodibenzo-p-dioxin va ser destacable. L'exposició a aquests productes químics per part de la població encara es dona a hores d'ara, molts anys després del tancament de les indústries que l'utilitzaven.²⁹

Com ja s'ha comentat les vies principals de contaminació són a través de la ingestió de menjar contaminat. D'acord amb estudis realitzats, s'estima que el 95% de l'acumulació de dioxines en els humans prové de la dieta, especialment de productes frescos, carn i greixos³⁰. Encara que s'estima que la concentració de dioxines presents en els aliments està decreixent^{31,32,33}, degut al descens de les concentracions emeses al medi, existeixen nombrosos exemples de contaminació d'aliments a la Unió Europea. En 1998, van ser trobades altes concentracions en la llet materna alemana degut a la importació de cítrics de Brasil³⁴. Es van intervenir més de 100.000 tones de cítrics provinents de Brasil i la Unió Europea va establir una directiva³⁵ que regula la concentració màxima de dioxines en cítrics destinats a granges.

En 1999, es va descobrir altes concentracions de dioxines en pollastres i ous provinents de Bèlgica. La contaminació provenia d'uns greixos industrials que van servir per a preparar part dels pinsos per a aquests animals. El problema es va solucionar amb el sacrifici de totes les aus en més de 100 granges del país³⁶ i la dimissió del ministre d'agricultura de Bèlgica³⁷.

De totes maneres, mentre que la recerca en temes toxicològics i epidemiològics ha estat molt activa³⁸, continuen havent-hi moltes diferències entre els científics i les agències de protecció ambiental, sobre les concentracions màximes d'exposició. Per exemple, moltes autoritats i organitzacions científiques han establert la dosi tòxica equivalent diària (TEQ) per a la TCDD (2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina) en 1-4 pg/kg- dia^{39,40}. Tot i així alguns científics consideren que concentracions més petites poden induir respostes hormonals⁴¹. Fins i tot les autoritats dels Estats Units consideren que concentracions inferiors a 1 pg/kg-dia constitueixen un risc molt elevat per a la salut⁴².

També l'autoritat de referència en temes cancerígens, l'agència internacional per a la investigació del càncer (IARC), ha establert les dioxines dins del grup I (agents en les que les evidències en humans no són suficients però que en experiments en animals s'ha establert suficients evidències de efectes cancerígens i fortes evidències que en humans actua sota mecanismes molt semblants als del càncer)⁴³.

6.2.2. ANÀLISI MITJANÇANT HRGC/HRMS APLICAT A LA DETERMINACIÓ DE DIOXINES

L'acoblament entre la cromatografia de gasos d'alta resolució i l'espectrometria de masses d'alta resolució (HRGC/HRMS) és una eina molt útil en la determinació de traces orgàniques en mostres ambientals. La sensibilitat, selectivitat i especificitat que es capaç d'aportar, la converteixen en la tècnica més adequada per a l'anàlisi de PCDDs/PCDFs.

La HRGC permet no solament realitzar la separació de PCDDs/PCDFs per grups homòlegs de grau de cloració, sinó que a més aconsegueix obtenir també una bona separació dels isòmers de interès. Aquesta separació s'ha realitzat mitjançant l'ús de columnes capilars de caràcter apolar tipus J&W DB-5 o J&W DB-5ms.

L'aplicació de l'espectrometria de masses en les determinacions de dioxines y furans aporta la selectivitat y sensibilitat requerides per a aquest tipus de determinacions, ja que es capaç de discriminar entre masses molt similars i per altra banda s'aconsegueixen límits de detecció molt baixos, inclòs d'uns pocs femtograms. En aquest sentit, la norma EN-1948:1996 indica la necessitat d'utilitzar instruments capaços d'arribar a un poder de resolució de 10.000 m/m

En la separació dels ions s'utilitza un analitzador de sector magnètic de doble feix trisector, de configuració EBE, és a dir un analitzador electrostàtic seguit d'un analitzador magnètic i finalment un altre analitzador electrostàtic. Aquesta disposició té un especial interès ja que permet millorar l'enfoc del feix de ions i per tant augmentar la resolució i incrementar la sensibilitat.

Els ions s'obtenen amb una font d'impacte d'electrons (EI), en el cas de la detecció de PCDDs/PCDFs s'ha observat que l'energia d'ionització que proporciona major sensibilitat gira en torn als 30-40 eV. En la detecció final s'utilitza un detector de centelleig de fòsfor amb fotomultiplicador.

Els diferents isòmers de PCDDs/PCDFs s'identifiquen específicament per la senyal que presenten dos dels ions moleculars [M], [M+2] ó [M+4] de l'isomer natiu i els corresponents marcats amb ^{13}C , per la relació isotòpica i pels temps de retenció cromatogràfics.

Prèviament a l'anàlisi de la mostra, es procedeix al reglatge de l'instrument, a la elaboració de las rectes de calibrat i a la determinació de l'interval de linealitat per a cadascun dels 17 isòmers tòxics. A partir d'aquí s'obtenen els factors de resposta relatius (RRFs) que s'utilitzen posteriorment en la quantificació, segons metodologia EPA⁴⁴.

6.2.3. PROCÉS DE FOTODEGRADACIÓ DE DIOXINES

La metodologia analítica proposada per a la determinació de dioxines i furans s'adapta als procediments descrits per l'Environment Canada i el procediment 1613 de la US EPA per al cas de mostres solides i aquoses. En qualsevol cas, dites metodologies són aplicades en la majoria dels laboratoris europeus⁴⁵.

Les etapes fonamentals que caracteritzen la metodologia utilitzada són les següents:

Es parteix d'una solució d'1,2 ml de Octacloro dioxina (OCDD) dissolta en toluè de concentració 50 ng/ μl . Ha estat escollida aquesta espècie per observar, més clarament, si la via de degradació es donava per la pèrdua de clors.

A partir d'aquí es van seguir els següents passos.

- 1) Es pren inicialment 40 μl d'aquesta solució, que correspon a una quantitat total de OCDD de 2000 ng.
- 2) Aquesta solució es porta a 40 ml diluint-la en toluè, la concentració en aquest punt és de 50 ng/ml
- 3) Finalment d'aquesta solució n'agafem una aliquota de 100 μl i la posem en vials. La concentració en aquest punt segueix sent de 50 ng/ml

4) Aquest volum de 100 µl es diposita sobre la superfície de la mostra amb una microxeringa. Es renta el vial amb uns altres 100 µl per tal d'assegurar-nos el dipòsit complet dels 40 ng de OCDD que hi havia sobre la superfície de les nostres mostres. En aquest punt es deixa evaporar el toluè sota atmosfera de nitrogen.

Una vegada s'ha dipositat el contingut dels vials sobre la superfície de la mostra, es procedeix a la il·luminació d'aquestes per tal de ser fotodegradades. Els temps d'exposició varien entre 0 i 30 minuts. Totes aquestes mostres una vegada irradiades són guardades sota condicions de foscor per tal d'evitar una major exposició a la radiació lumínica.

Posteriorment al procés de fotodegradació de les dioxines, es procedeix a la recuperació de la fracció de OCDD que no hagi reaccionat i que es troba a la superfície de la mostra, així com els possibles intermitjos que s'hi trobin presents.

Aquest procés de recuperació consisteix en introduir i submergir cadascuna de les mostres dins d'un baló que conté 10 ml de toluè. Tots els balons es deixen en un bany d'ultrasons durant 15 minuts per tal de recuperar tot el contingut present en la superfície.

Posteriorment cada solució es reduïda dels 10 ml inicials fins a sequetat i s'hi addicionen simultàniament a cadascuna de les solucions isòmers 2,3,7,8 substituïts marcats amb ^{13}C , per fer possible la quantificació final pel mètode de dilució isotòpica.

Una vegada feta aquesta addició es procedeix a un procés de purificació i fraccionament de l'extracte mitjançant cromatografia d'adsorció solid-líquid.

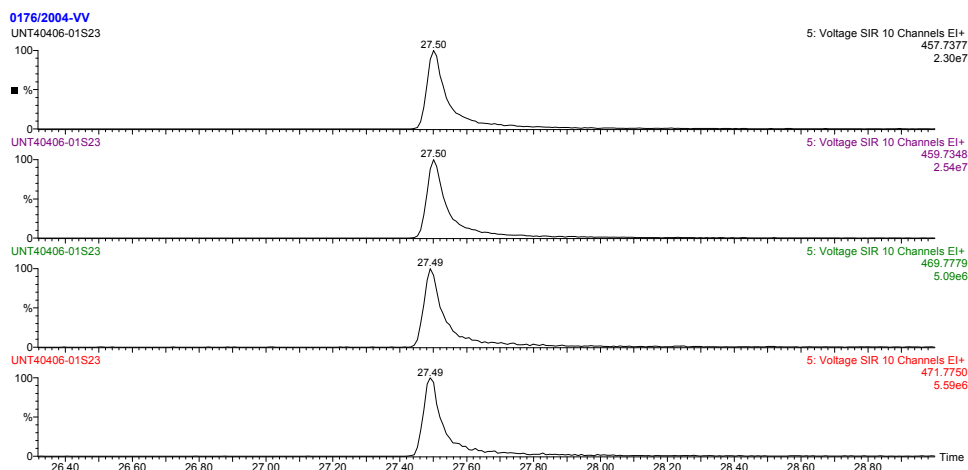


Figura 6.4. Cromatograma obtingut per a la degradació de dioxines. Les dues primeres gràfiques corresponen a la senyal de la mostra trobada en la superfície de la mostra. Les dues gràfiques inferiors corresponen al patró marcat isotòpicament.

L'elució que s'obté es sotmet a un anàlisi per cromatografia de gasos d'alta resolució (HRGC) acoblada a l'espectrometria de masses d'alta resolució (HRMS). La quantificació es realitza pel mètode de dilució isotòpica dels 17 isòmers 2,3,7,8 substituïts i dels isòmers totals per a cadascun dels cinc graus de cloració (tetra fins a octa). L'anàlisi dels continguts que hi havia sobre la superfície de les mostres després d'haver estat irradiades es fa mitjançant la tècnica HRGC/HRMS, com ja s'ha comentat anteriorment.

La integració dels senyals dels cromatogrames obtinguts per a cada mostra van donar una cinètica de degradació com la que es representa a continuació:

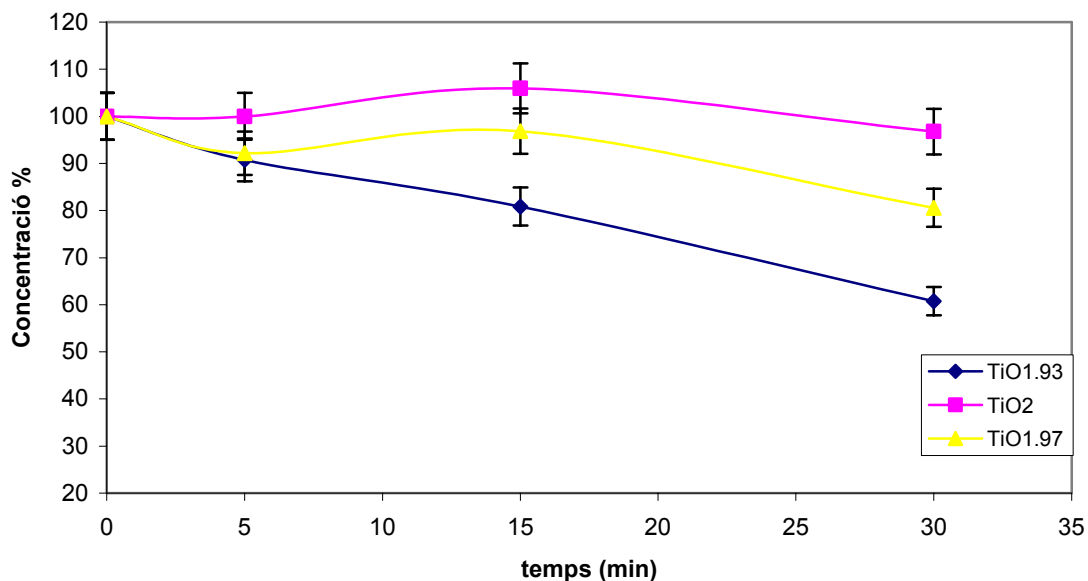


Figura 6.4. Evolució de la concentració de les OCDD en front del temps d'irradiació.

Els dipòsits d'òxid de titani eren propers a 500 nm de gruix foren obtinguts sobre substrats de vidre en el reactor industrial. Les estequiometries venen indicades a l'inset de la figura 6.4.

Per a aquest experiment s'ha utilitzat una mostra estequiometrica que tal i com era previsible no presenta activitat fotodegradativa^{46,47}. Les variacions són menors d'un 5% i són degudes tant al procés de dipòsit de la dioxina sobre la superfície de la mostra, com a la recuperació del material i al mateix procés de detecció i anàlisi.

Per a les mostres subestequiomètriques si que s'ha produït fotodegradació de les OCDD. En el millor dels casos, la mostra que presenta un major grau de subestequiometria en oxigen, s'aconsegueix una degradació del 40% de la OCDD en 30 minuts ($\text{TiO}_{1.93}$).

Mitjançant anàlisi per SIR (Selected Ion Recording) s'ha buscat la presència d'intermitjos de menor grau de cloració (de 8 a 4 clors) i major toxicitat. Aquests experiments no s'ha detectat cap d'aquests productes en el material degradat.

No han aparegut productes intermitjos en les anàlisi realitzades sobre el contingut present en la superfície una vegada irradiades les capes.

REFERÈNCIES

- ¹ R. J. Maguire, *Water Qual. Res. J. Canada* 34 (1), (1999), 37-78
- ² U.K. Environment Agency . Nacional Centre for Eotoxicity and Hazardous Substances (September 1997)
- ³ Sturm, R. M. J. *Amer. Oil Chem. Soc.* 50 (1973), 159-167
- ⁴ H.B. Lee, National Water Research Institute Contribution 98-008, Canadà.
- ⁵ B. Thiele, K. Günter, M.J. Schwuger. *Chem. Rev.* (1997), 403-417
- ⁶ Canada Department of the Environmental. (1989). Priority substances list. *Gazette*, Part 1.
- ⁷ Canada Department of the Environment and Department of National Health and Welfare. The second Priority Substances List. *Canada Gazette*, part I, 11 Febrer 1995
- ⁸ J.P. Salanitro, L.A. Diaz, *Chemosphere* 30 (1995), 813-830
- ⁹ F.J. Dwyer, D.K. Hardestey, C.E. Henke, C.G. Ingersoll, D.R. Mount, C.M. Bridges, EPA project DW14936559-01-0 de 1997
- ¹⁰ G.W. Holcombe, G:L. Philips, M.L. Knuth, T. Felhaber, *Environ. Poll. Series A. Ecology and Biology*,35, (1984), 367-381.
- ¹¹ F.J. Dwyer, L.C. Sappington, D.R. Buckler, S.B. Jones, EPA/600/R96/029
- ¹² C.G. Taylor, *Text. Chem. Colorist* 27 (1995), 29-33
- ¹³ D.W. McLeese, V. Zikto, D.B. Sergeant, L. Burrige, C.D. Metcalfe, *Chemosphere* 10, (1981), 723-730
- ¹⁴ M.R. Servos, *Water Qual. Res. J. Canada*, 34 (1), (1999), 123-177
- ¹⁵ W.S. Baldwin, S.E. Graham, D. Shea, G.A. Leblanc, *Environ. Toxicol. Chem.* 16, (1997), 1905-1911
- ¹⁶ M.H.I. Comber, T.D. Williams, K.M. Steward, *Water Research*, 27 (1993), 273-276
- ¹⁷ J.A. Weeks, W.J. Adams, P.D. Guiney, J.F. Hall, C.G. Naylor, *Proceedings 4 CESIO World Surfactants Congress* 3, (1993), 276-291
- ¹⁸ S. Jobling, J.P. Sumpter, *Aquat. Toxicol.* 27 (1993), 661-672
- ¹⁹ S. Horikoshi, H. Hidaka, *Chemosphere* 51 (2), (2003), 139-142
- ²⁰ K. B. Sherrard, P. J. Marriott, R. G. Amiet, M. J. McCormick, R. ColtonKeith Millington, *Chemosphere* 33 (10), (1996), 1921-1940

- ²¹ C. Planas, J.M. Guadayol, M. Droguet, A. Escalas, J. Rivera, J. Caixach, *Water Research* 36 (2002), 982–988
- ²² P. Cole, D. Trichopoulos, H. Pastides, T. Starr, J.S. Mandel, *Regulatory Toxicol. Pharmacol.* 38, (2003), 378-388.
- ²³ S.M. Hays, L.L. Aylward, *Regulatory Toxicol. Pharmacol.* 37, (2003), 202-217
- ²⁴ C. Sonnenschein, A. Soto, *J. Steroid Biochem. Molec. Biol.* 65, 143-150.
- ²⁵ Informe UNEP actualitzat a març del 2004
- ²⁶ Informe de GREENPEACE del 8/03/2000. Dioxin elimination. A global imperative
- ²⁷ K. Olie, P. L. Vermeulen, O. Hutzinger, *Chemosphere*, 6 (8), (1977), 455-459.
- ²⁸ D.C. Wilson. *Chemistry in Britain* (1982), 499-504
- ²⁹ A. Schecter, L.C. Dai, O. Papke, J. Prange, J.D. Constable, M. Matsuda, *J. Occupational and Environmental Medicine* 43 (5), (2001), 435-443
- ³⁰ R. Hall, H. Hall, R&H Hall Technical bulletin 1, (2000)
- ³¹ World Health Organization (WHO). *Assesment of the health risks on dioxins: Re-evaluation of the Tolerable Daily Intake (TDI). Executive Summary.* (1998)
- ³² S.M. Hays LL. Aylward. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 37, (2003), 202-217
- ³³ Commite on Toxicology . *Statement on Dietary exposures to dioxins and dioxin-like. PCBs*, Agost 2000.
- ³⁴ Informe anual de Greenpeace i notícia apareguda en diferents diaris en març del 1998.
- ³⁵ Directiva Europea 98/60/EC
- ³⁶ Decisió Europea, 1999/389/CE
- ³⁷ Notícia apareguda a EL PAIS el 23/06/1999
- ³⁸ M. Kogevinas, H. Becher, T. Benn, P.A. Bertazzi, P. Boffetta, H.B. Bueno-de-Mesquita, D. Coggon, D. Colin. D. Flesch-Janys, M. Fingerhurt, L. Green, T. Kauppinen, M. Littorin, E. Lynge, J.D. Mathews, M. Nuerberger, N. Pearce, R. Saraci. *Am. J. Epidemiol.* 145 (12), (1997), 1061-1075
- ³⁹ European Commission Scientific Committee on Foods (ECSCF). 2001
- ⁴⁰ Reunió FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA), 2001. 57 reunió, Roma, 5-14 juny 2001. Conclusió.
- ⁴¹ G. Kayajanian. *Ecotoxicol. Environ. Safe.* 51, (2000), 1-4
- ⁴² National Center for Environmental Assesment, U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), Washington, D.C. (2000)

⁴³ International Agency for the Research of Cancer., 1997. IARC monographs. Vol. 69, Lyon (France)

⁴⁴ Normativa EPA d'anàlisi 1613

⁴⁵ Segons normativa EPA

⁴⁶ W. Choi, S. J. Hong, Y. S. Chang, Y. Cho, Environ. Sci. Technol. 34, (2000), 4810-4815

⁴⁷ R. Weber, T. Sakurai, H. Hagenmaier, Applied Catalysis B: Environmental 20, (1999), 249-256

CONCLUSIONS

En el present treball s'ha estudiat la preparació mitjançant la tècnica MOCVD de capes primes d'òxid de titani que presentessin la propietat de degradar matèria orgànica sota la llum visible i s'ha aplicat aquest propietat a dos casos de gran interès industrial. Les conclusions generals que es desprenen d'aquesta investigació son:

- **Preparació de l'òxid de titani mitjançant MOCVD:**

- 1) S'han trobat les condicions experimentals òptimes per créixer, mitjançant MOCVD, diòxid de titani en la seva fase anatasa sobre substrats de vidre i quars

- 2) S'ha comprovat la correlació lineal existent entre el gruix i el temps de dipòsit per certs intervals de temps.

- 3) S'ha determinat el model de creixement de les capes en funció de les condicions de dipòsit. Per dipòsits d'espessor més gran de 400 nm ha estat determinat el mecanisme Edward-Wilkinson com el responsable de la morfologia de superfície a llarga escala. A escala de longitud més petita el creixement inestable és el responsable de les modificacions de la morfologies associades, per exemple la rugositat.

- 4) S'han trobat les condicions experimentals per a la preparació d'anatasa subestequiomètrica.

- **Propietats fotocatalítiques**

5) D'acord amb els càlculs teòrics realitzats, s'ha confirmat l'absorció òptica, dins la regió del visible, de l'anatasa subestequiomètrica gràcies a l'existència d'una minibanda d'estats electrònics associada a les vacants d'oxigen. Aquesta està situada just per sota de la banda de conducció. Experiments de fotoconductivitat han confirmat aquest fet.

6) S'ha demostrat la degradació de la solució de blau de metilè utilitzant pel·lícules subestequiomètriques en presència de llum UV i visible.

7) S'ha determinat el gruix òptim a 350 nm per als dipòsits obtinguts sobre vidre. Per gruixos superiors l'activitat catalitzadora s'estabilitza. Per a molts experiments s'ha escollit gruixos de 500 nm ja que s'ha demostrat que tenen la mateixa velocitat de fotodegradació que les de 350, però d'aquesta manera es minimitza la influència del substrat.

8) S'ha determinat com la rugositat juga un paper important en la distribució dels fotoportadors al medi.

9) S'ha demostrat com les velocitats de fotodegradació en el rang del visible estan relacionades amb el grau de subestequiometria en oxigen. En condicions semblants el grau de subestequiometria assolit per a mostres de vidre és més gran que sobre quars. La presència d'òxids diferents al SiO₂ sembla jugar un paper important com segrestadors d'oxigen en els estadis inicials de creixement.

- **Aplicació a la degradació de nonilfenols i dioxines**

10) S'han obtingut pel·lícules sobre vidre capaços de degradar el 98% de nonilfenols presents en solució en 30 minuts aplicant llum visible.

11) Els experiments de fotodegradació de dioxines (OCDD) sota radiació visible han demostrat que pel·lícules de TiO_2 subestequiomètriques assoleixen una degradació del 40% en 30 minuts mentre que les capes estequiomètriques no són capaces de degradar les dioxines. Presumiblement la total fotodegradació es podrà aconseguir amb temps d'exposició més llargs.

12) El proper pas seria realitzar els experiments de fotodegradació directament amb llum solar.

APENDIX 1

DETERMINACIÓ DEL GRUIX I DE LES CONSTANTS ÒPTIQUES MITJANÇANT ESPECTROSCÒPIA UV-VIS

La tècnica utilitzada en aquest treball per determinar les característiques òptiques del film dipositat ha estat l'espectroscòpia en el rang visible.

L'espectroscòpia, en general, és un mètode de anàlisi estructural (grups funcionals) basat en la interacció de la radiació electromagnètica amb la matèria. La radiació electromagnètica incident pot ser transmesa, absorbida o reflectida.

L'absorbància molecular de la radiació en la regió ultraviolada i del visible depèn de l'estructura electrònica de la molècula. L'energia ve absorbida per quants, fent saltar els electrons dels orbitals de baixa energia (estat fonamental), a orbitals d'energia més elevada (estat excitat). Per raons quantiques en cada molècula són permesos només alguns estats i la diferència d'energia entre l'estat fonamental i un estat excitat qualsevol ha de ser igual a la quantitat d'energia aportada per al quant (també anomenat fotó). Ja que l'energia d'un fotó és proporcional a la freqüència de radiació, una substància només absorbirà energies de determinades freqüències. És per això que l'espectre d'absorbància electrònica per part de la matèria és una empremta que ens pot permetre la identificació dels components estructurals de cada molècula.

L'espectre d'absorció és una funció de tota l'estructura de la molècula perquè l'absorbància de la radiació electromagnètica es tradueix en una transició electrònica per a cada àtom i al mateix temps per a tot el conjunt: en la vibració i rotació de la molècula. De fet, l'energia total d'una molècula pot ser considerada com la suma de les contribucions de les energies electròniques, rotacionals i vibracionals:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{el}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}}$$

on

E_{el} = energia electrònica de la molècula;

E_{rot} = energia associada a la rotació de la molècula en torn al seu centre de gravetat;

E_{vib} = energia de la molècula degut a la vibració interatòmica.

L'energia electrònica és, en general, superior a les altres dues (rotacional i vibracional). La transició electrònica implica energies corresponents a radiacions ultraviolada o visible. En canvi, les transicions vibracionals són producte de les radiacions infraroges que són menys energètiques (és a dir de radiacions amb longitud d'ona que va de 1 a 15 μm). Per últim, mitjançant les radiacions del IR llunyà o en la regió del microones (de 10 a 10000 μm) és possible obtenir informacions sobre les rotacions moleculars.

Metodologia d'anàlisi

En general, les parts que constitueixen un espectrofotòmetre són: una font d'energia electromagnètica escollida en funció de l'espectre a analitzar, les mostres a analitzar, un analitzador per separar l'energia radiant provinent de la mostra (constituït per un monocromador, o el que és el mateix un analitzador de freqüència), un detector, que pot estar constituït per una cel·la fotoconductora, i un enregistrator, que pot estar compostat d'un amplificador electrònic del senyal.

En el cas de l'espectroscòpia UV-VIS s'ha de tenir en compte que les mesures de l'absorbància de la radiació ultravioleta-visible són de caràcter relatiu. És necessari comparar contínuament l'absorbància que presenten les mostres amb un patró analític o d'una prova en blanc, per tal d'assegurar-se de la reproducibilitat de la mesura. Els instruments d'un sol feix tenen un únic raig que va de la font al detector i per tant per a fer mesures, cal primer fer una mesura del blanc o patró i posteriorment de la mostra a analitzar. En canvi, pels aparells amb doble feix, la llum que prové del monocromador es divideix en dues parts, una per a les mostres i l'altra per al patró. Veure figura A.1¹.

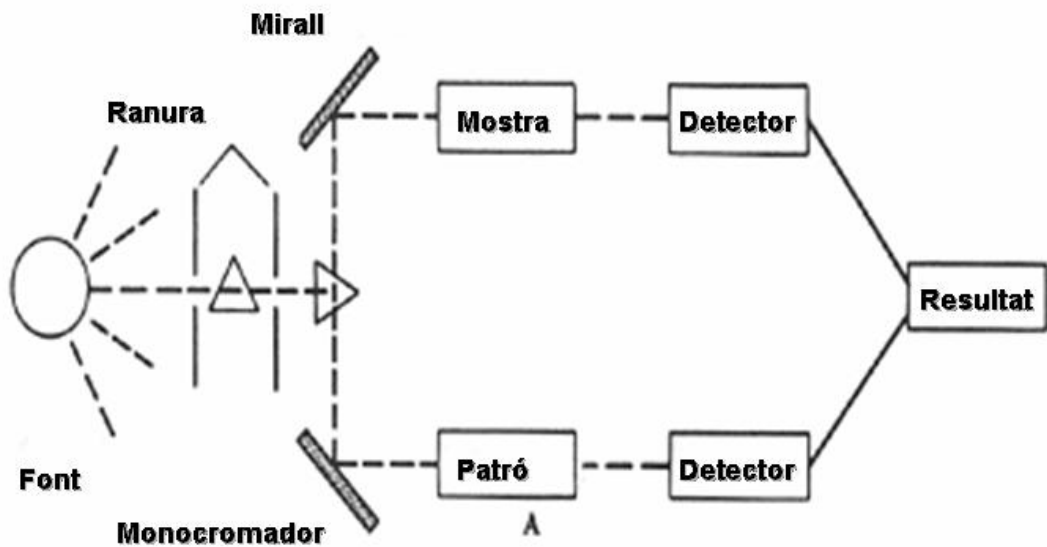


Figura A.1 Esquema d'un espectrofotòmetre de doble feix

L'espectroscòpia UV-VIS es serveix de les franges d'interferència de l'espectre de transmissió visible d'una capa prima dipositada sobre un substrat transparent per determinar el gruix i l'índex de reflexió $n(\lambda)$. L'índex de reflexió ve definit com el quocient entre c , velocitat de propagació de la radiació lumínica en el buit, i v , velocitat dins del material, és a dir $n = c/v$. En òptica s'utilitza també l'índex de reflexió complex $\mathbf{n} = n - ik$, on n és l'índex de reflexió i k el coeficient d'extinció, lligat al coeficient d'absorció α a partir de la relació $k = \alpha \lambda / 4\pi$, on λ és la longitud d'ona. El vector elèctric d'una ona lluminosa que passa a través d'un medi amb un índex de reflexió n i un índex d'absorbància k ve afectat per un factor $\exp[-i(2\pi d/\lambda)(n-ik)]$, on d és la distància recorreguda per l'ona en el medi.

Considerem que la capa prima a analitzar té un gruix d i el seu índex de reflexió complex és $\mathbf{n} = n - ik$. El substrat transparent té un gruix molt més gran que el del film, amb un índex de reflexió s i amb un coeficient d'absorció $\alpha_s = 0$, mentre que assumim que l'aire que envolta el sistema té un índex de reflexió $n_0 = 1$. El sistema considerat es mostra a la figura A.2.

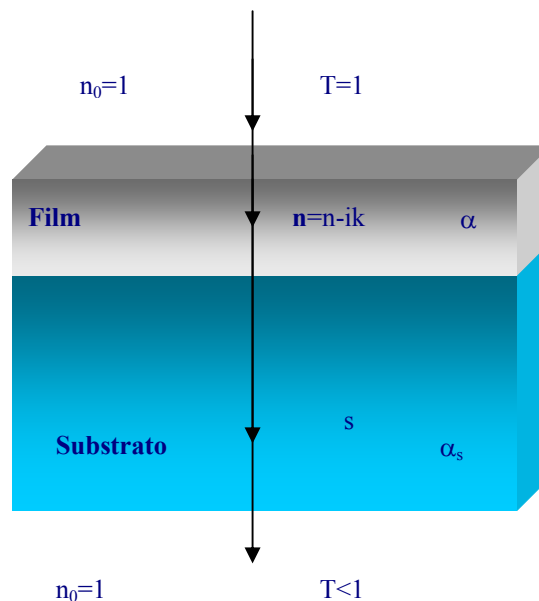


Figura A.2 Sistema constituït per una capa prima i per un substrat transparent.

Si el gruix de la mostra no és perfectament uniforme, tots els efectes d'interferència són destruïts i la transmissió esdevé una corba no modulada en forma de S (línia vermella a la figura A.3.); si el gruix és uniforme, els efectes d'interferència donen origen a un espectre modulats com el que està representat per una línia negra en la figura A.3.

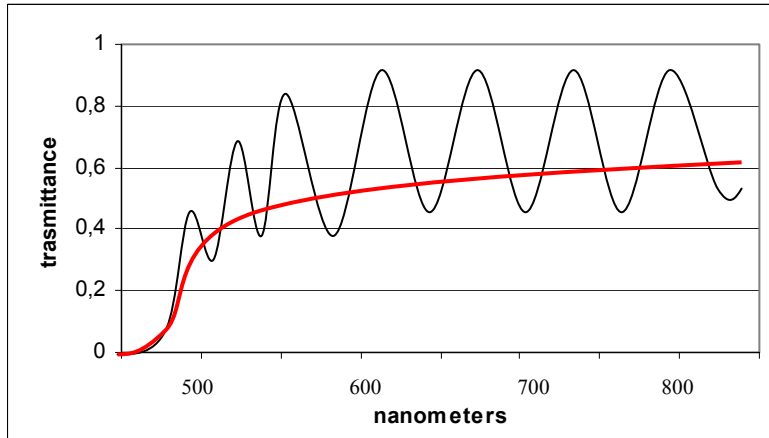


Figura A.3 Exemple d'espectres de transmissió.

Aquestes franges poden ser utilitzades per a calcular les constants òptiques dels films².

Considerant per al càlcul el substrat sense film és possible determinar el seu propi índex de reflexió utilitzant la següent equació:

$$(Equació A.1) \quad s = \frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s^2} - 1 \right)^{\frac{1}{2}}$$

La transmissió del film per altra part és una funció complexa $T = T(\lambda, s, n, d, \alpha)$, però si s és coneguda i $k=0$ (aproximació vàlida en la major part de l'espectre) l'equació A.1 pot ser escrita com: [18]:

$$(Equació A.2) \quad T = \frac{A \cdot x}{B - C \cdot x \cdot \cos\varphi + D \cdot x^2} + f$$

on:

a= constant multiplicativa de la part quadràtica de l'índex de reflexió

c= constant de l'índex de reflexió

$$n = a/\lambda^2 + c$$

$$A = 16n^2s$$

$$B = (n+1)^3(n+s^2);$$

$$C = 2(n^2-1)(n^2-s^2);$$

$$D = (n-1)^3(n-s^2);$$

$$\alpha = e^{\left(\frac{|b|}{\lambda^2} - q\right)}$$

f= constant de compensació

b= constant multiplicativa de la part quadràtica del coeficient d'absorció

q= constant del coeficient d'absorció

$$\varphi = 4\pi nd/\lambda;$$

$$x = e^{-\alpha d}.$$

Determinació del gruix

En una fulla de càlcul de Microsoft Excel ha estat inserida una “macro” feta en Visual Basic per automatitzar el càlcul del gruix d'una capa. Aquest càlcul ha estat efectuat mitjançant l'espectre obtingut de l'anàlisi UV-VIS, les dades del qual són afegides com input en el mateix full.

El programa calcula per a cadascuna de les longituds d'ona, en base a la fórmula A.2, la transmissió del film (corba vermella en la figura) partint dels valors de les variables a , b , c , d , f , q imposades des del principi, i la compara amb els valors de la corba obtinguda experimentalment (corba negra a la figura A.3). Mitjançant un cicle iteratiu, la “macro” prova de minimitzar la suma de les diferències quadràtiques de la corba teòrica i de l'experimental. Previ a l'operació d'iteració cal imposar els paràmetres de partida, per després deixar al programa la recerca dels valors més exactes.

Per imposar una solució de partida suficientment pròxima a aquella que es busca, un ha de trobar una simulació propera a la corba experimental que es té. El programa després aplicarà una estratègia de pertorbació de les condicions inicials per trobar una millora de la solució global: cada paràmetre caracteritzant a la corba es modifica en una petita quantitat, seleccionable per un. Si aquesta modificació porta a una solució millor el nou valor del paràmetre ve memoritzat com la millor solució trobada fins al moment.

És oportú recordar que la corba teòrica varia de manera diferent per a cadascun dels paràmetres. Seguidament es descriu la influència de cadascun d'aquests paràmetres.

- c , constant de l'índex de reflexió: serveix per augmentar la intensitat de les franges d'interferència;
- d , gruix: intervé en el nombre de franges d'interferència (a gruixos majors correspon un nombre de franges major);
- f , constant de compensació: puja o baixa la corba teòrica paral·lelament a l'eix de les abscisses;
- q , constant del coeficient d'absorció: desenvolupa una funció anàloga a la de compensació, però amb una major sensibilitat.

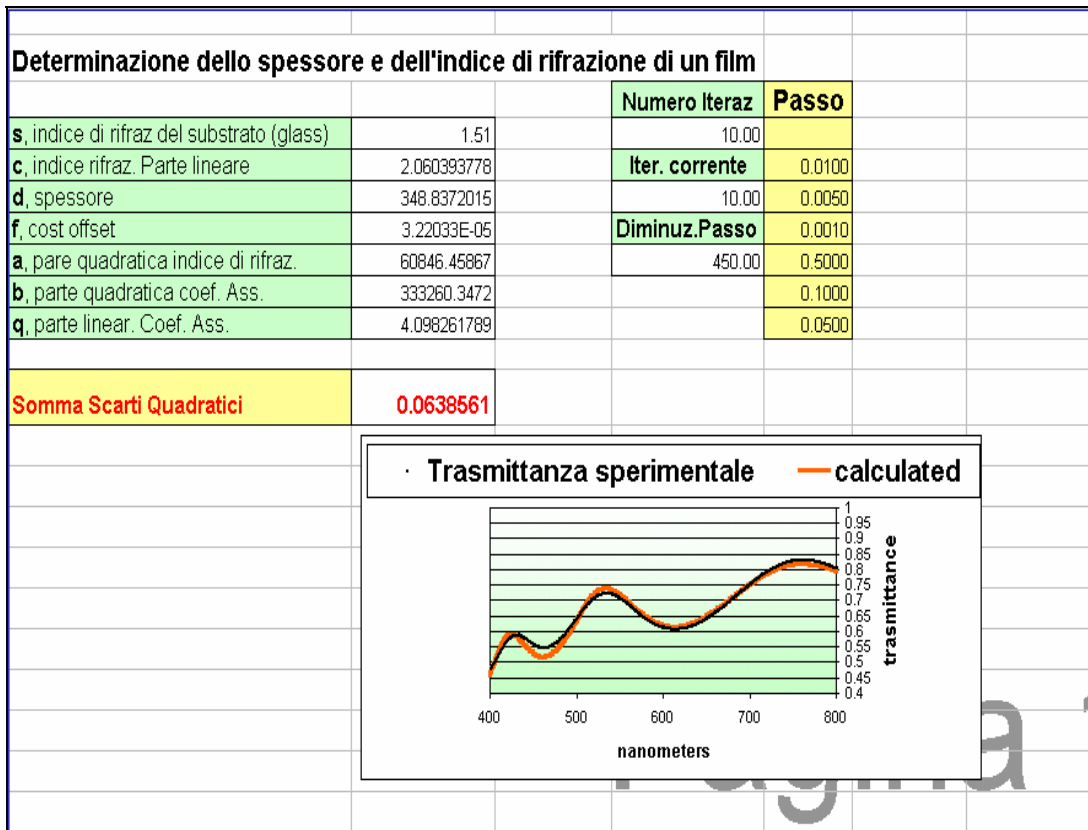


Figura A.4 Esquema de la funció macro.

Com s'ha descrit anteriorment, la “macro” prova de trobar la millor solució variant els valors dels paràmetres que té, introduint un increment positiu o negatiu alternativament, i controlant si els nous valors de paràmetres permeten una aproximació major a la transmittància experimental. El valor d'aquesta variació a les condicions inicials ve donat per el “Passo”. Un pot variar aquest valor dins la “macro” canviant el valor dins de la casella de “Passo”. La mida de les variacions del paràmetre poden ser modificades gràcies al paràmetre “Disminuz de Passo”. Aquest paràmetre especifica un increment per al valor de “Passo”, de manera tal que un pot utilitzar un valor més gran de “Passo” per a la primera iteració (posant per exemple “Disminució de PASSO igual a 2”) o disminuir-ho per a posteriors iteracions. El valor de “Passo” és diferent per a cadascun dels paràmetres caracteritzadors de la corba, donant així la possibilitat de modificar cada paràmetre per tal de ser més coherent amb cada corba.

L'altre input de la “macro” està constituït pel nombre de iteracions que ha de complir el sistema. El criteri per finir l'execució dependrà sempre de la precisió que es desitja i del temps d'espera. Per tant és un paràmetre que ha de decidir cadascú.

El programa Visual Basic que porta la “macro” incorporada té una estructura bastant senzilla. La primera vegada adquireix els numeros d'iteracions a fer i de quant ha de disminuir el pas. També l'índex de reflexió del vidre ve adquirit en aquesta fase. Es passa després a unes inicialitzacions de les variables internes: els valors dels paràmetres, posades com a input inicialment, venen assignades com a solució corrent i com a millor solució, donat a que en aquell moment és l'única disponible.

En el mateix cicle de valors de “Passo”, relatiu a cadascun dels paràmetres, ve separat respecte al valor de “Disminuz de Passo”. Per a cada longitud d'ona considerada, s'obté, del full de càlcul, els valors de la trasmitància experimental i de la solució de base o partida i en calcula la suma de les diferències quadràtiques. Les variables “Somma” i “Somma_risultato” són destinades justament a tenir a aquest valor, respectivament per la solució corrent i per a la millor solució trobada fins al moment. En aquest estadi tot està a punt per començar el cicle d'iteracions.

A cada iteració tots els parametres venen presos en consideració un a un. Com ja ha estat descrit, a cadascun d'aquests ve alternativament afegida o restada una petita quantitat (igual a “Passo/ Diminuz Passo”) i ve per tant repetit el càlcul del valor de la diferència d'aquesta solució a la teòrica. Si la suma de les diferències quadràtiques és la més petita fins ara trobada, la solució corrent és la millor: els valors dels corresponents parametres es guarden com “Soluzione_Ottima”. Si la petita variació del valor del paràmetre no ha millorat la situació, s'efectua un intent amb el doble de la variació feta abans. Això es fa amb la intenció de sortir d'un punt òptim local però que no és el punt òptim definitiu en absolut. Al acabar el cicle d'iteracions, la millor solució trobada ve assignada com a punt inicial per al proper cicle. Un pot de totes maneres modificar manualment aquestes solucions abans de començar el proper cicle d'iteracions.

REFERÈNCIES

¹ H.H Bauer., G.D. Christian, J.E. O'Reilly, Analisis instrumental, (1985)

² R.Swanepoel, "Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon", J. Phys. Sci. Instrum., 1983.

En l'actualitat s'està donant un canvi de mentalitat, tant social com polític o econòmic, per a la millora dels aspectes mediambientals. És per aquest motiu que les aplicacions científic-tecnològiques en aspectes de neteja, depuració d'aigües o obtenció d'energies més netes, estan tenint un increment molt important. De totes elles la fotocatalisi heterogènia sembla que és la que té un futur més prometedor. Aquesta tecnologia es fonamenta en l'aprofitament de la llum solar per a produir reaccions d'oxidació i reducció. El problema que presenta aquesta tecnologia és que es fonamenta en l'aprofitament de la llum UV, que representa només el 8% de la llum solar total.

En aquest treball s'ha realitzat una recerca de materials idonis per a la fotocatalisi, trobant que el material amb les característiques fotocatalítiques més idònies és el TiO_2 en la seva forma cristal·lina anatasa. Encara que aquest material es prepara majoritàriament en forma de pols, presenta un problema a posteriori dels processos de catalisi, que és la seva recuperació. Per a aquest motiu s'han sintetitzat capes primes de TiO_2 sobre substrats de vidre i quars mitjançant la tècnica MOCVD. En aquest treball s'han trobat les millors condicions de preparació per tal d'obtenir una resposta fotocatalítica major.

Paral·lelament a l'optimització de les condicions de síntesis s'han realitzat estudis teòrics per comprovar els efectes del dopatge en el TiO_2 . La creació de vacants d'oxigen en l'estructura cristal·lina aconseguix la formació d'una semibanda semioocupada propera a la banda de conducció. Això permet la promoció d'electrons d'aquesta semibanda a altres amb una energia menor que la del gap, permetent l'excitació a longituds d'ona dins de la regió del visible.

Les aplicacions industrials que pot presentar aquest material, sota radiació visible, són nombroses. En aquest cas s'ha provat la fotodegradació de nonilfenols i dioxines. En ambdós casos, la fotodegradació de nonilfenols i dioxines, s'ha demostrat que aquesta s'aconsegueix sense la formació d'intermitjos de major toxicitat.