

Caracterización y modelación molecular de la fotodegradación catalítica con TiO_2 del Clorobenceno

Claudia Yaneth Sánchez Jaramillo

Maribel Giraldo Zuluaga

María Victoria Paniagua Sánchez

Rafael Notario Bueno

Juan Miguel Marín Sepúlveda

Bibiana Astrid Llano Agudelo

Carlos Fidel Granda Ramírez

Gloria María Restrepo

Luis Alberto Ríos

Resumen

La contaminación del aire es uno de los problemas ambientales más graves, ocasionadas no sólo por las emisiones de gases de los automotores, sino, también, por la emisión de enormes cantidades de productos residuales, potencialmente nocivos, emanados, principalmente, de industrias e incineradores. Los compuestos orgánicos volátiles son considerados como unas de los contaminantes antropogénicos más importantes generados y liberados en áreas urbanas e industriales.

La detección de hidrocarburos clorados, como el clorobenceno, en el ambiente, ha sido objeto de estudio, debido a los graves problemas potenciales producidos como precursor de dioxinas y furanos. El proceso de fotodegradación produce la mineralización de contaminantes, convirtiéndose en sustancias ambientalmente menos nocivas, tales como el dióxido de carbono, CO_2 ; ácido clorhídrico, HCl y agua (figura 1).

Clorobenceno en fase gas, presente en una corriente de aire, fue degradado en continuo en un fotorreactor irradiado con lámparas UV-A (radiación principal a 365 nm). El fotocatalizador fue soportado en forma de películas de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sobre tubos de vidrio borosilicato, la matriz de sílice se sintetizó, por el método sol-gel, usando tetraetilortosilicato, agua e isopropanol en medio ácido, luego el TiO_2 se dispersó en la sílice a altas velocidades e inmediatamente los tubos fueron sumergidos a velocidad controlada en la suspensión. Los materiales soportados fueron caracterizados por medio de FTIR, UV-vis, SEM y TG. Se alcanzó una degradación del 68% de clorobenceno en pruebas fotocatalíticas realizadas a temperatura ambiente y 0.84 atm.

Palabras Claves

Clorobenceno, Degradación, Fotocatálisis, Contaminación, Química Computacional, Modelación Teórica

Abstract

Air pollution is one of the most serious environmental problems caused not only from vehicular traffic but also from incinerators and industry emissions. This is to the launching of potentially injurious residual products in the ecosystems. In consequence, the volatile organic compounds are considered as one of the more important anthropogenic polluting agents generated in the urban and industrial areas.

Chlorinated hydrocarbons, like the chlorobenzene, can produce compounds like dioxins and furans, so their effects on human health and the environment have been object of study in many investigations. The photodegradation process produces the mineralization of many polluting agents which become in less injurious substances, such as carbon dioxide, CO_2 ; hydrochloric acid, HCl and water, Figure 1.

Chlorobenzene in gaseous phase, diluted in air, was degraded in a continuous photoreactor, irradiated with UV lamps (main radiation to 365 nm). The photocatalyst was supported on borosilicate glass tubes, as $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ films. The silica matrix was synthesized by the Sol-Gel method using tetraethyl orthosilicate, water and propan-2-ol, in acidic medium. Then, the TiO_2 was dispersed in the silica at high velocities and the tubes were submerged at speed controlled in the suspension. The supported materials were characterized by FTIR, UV-Vis, SEM and TGA. Chlorobenzene degradation reached 68% in photocatalytic tests carried out to room temperature and 0.84 atm.

Key Words

Chlorobenzene, Degradation, Photocatalysis, Contamination, Computational Chemistry, Theoretical Study.

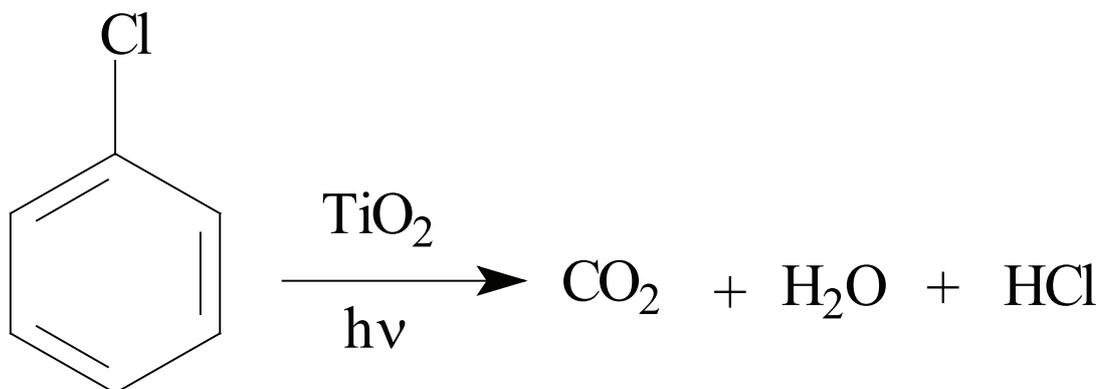


Figura 1. Reacción general de la degradación fotocatalítica del clorobenceno.

Caracterización y modelación molecular de la fotodegradación catalítica con TiO₂ del Clorobenceno

Claudia Yaneth Sánchez Jaramillo

Maribel Giraldo Zuluaga

María Victoria Paniagua Sánchez

Rafael Notario Bueno

Juan Miguel Marín Sepúlveda

Bibiana Astrid Llano Agudelo

Carlos Fidel Granda Ramírez

Gloria María Restrepo

Luís Alberto Ríos

1. Introducción

En la actualidad se realizan esfuerzos para hallar formas o métodos efectivos que eliminen contaminantes ambientales y se desarrollan diversos procedimientos entre los cuales la oxidación fotocatalítica, en fase gaseosa, es una tecnología, relativamente reciente, que es estudiada por sus usos potenciales en la remoción de compuestos orgánicos en corrientes de aire.

La fotocatalisis heterogénea con TiO₂ puede ser aplicada a la descontaminación del agua o del aire y para ello es determinante el desarrollo de sistemas fotocatalíticos con el catalizador inmovilizado, de tal manera que se elimine la etapa de filtración del efluente tratado o se evite la fluidización del fotocatalizador, necesaria para la optimización del contacto sólido/afluente en aplicaciones en aire. Así, el TiO₂ ha sido soportado sobre acero [Fernández et al, 1995], sílice [Zhang et al, 1994][Ávila et al, 2002], papel [Matsubara et al, 1995] y vidrio [Schwitzgebel et al, 1995],[Hofstadler et al, 1994],[Neigishi et al, 1995],[Gelover et al, 2004],[Guillard et al, 2004],[Guan, 2005][Hernández et al, 2006], siendo este último el más empleado y el objeto de estudio.

El vidrio es un material omnipresente en las construcciones modernas. Se utiliza, generalmente, en los sectores de la construcción y el transporte. Sus propiedades principales son su aspecto y la capacidad para adquirir diferentes formas (esferas, tubos, discos, placas, etc.). El material empleado para este estudio consistió en el depósito de una película con una formulación determinada de (TiO₂-SiO₂) en la superficie del vidrio. Este procedimiento estuvo conformado por cuatro etapas: selección del fotocatalizador a soportar; preparación de la formulación sol-gel del precursor organometálico del SiO₂ y dispersión del fotocatalizador; depósito de la suspensión sobre el vidrio borosilicato por medio de "dip coating" [Schmidt][Cyted] y tratamiento térmico del material. Los materiales obtenidos fueron caracterizados y empleados en la degradación de clorobenceno en fase gaseosa. Igualmente, se realizó la modelación teórica [Hehre et al, 2001], [Pople et al, 1970] de la reacción con Gaussian 03[Gaussian, 2003] para estudiar la estabilidad termodinámica de los intermediarios.

2. Metodología

2.1 Especificaciones Técnicas de Materiales

Tubos de borosilicato

Los tubos usados como sustrato fueron fabricados de un vidrio de borosilicato que se forma de la 1ª clase hidrolítica, se les conoce comercialmente como DURAN, de Schott-Rohrglas y fueron suministrados por la empresa ECOVILAB S.A. Estos materiales cumplen con las normas DIN ISO 3585 y ASTM E438, Tipo I, clase A.

2.2 Experimentación

2.2.1 Materiales

Los precursores empleados para la síntesis de la matriz de silicio y el soporte de TiO_2 sobre vidrio borosilicato se presentan en la Tabla 2. Se empleó agua desmineralizada, tanto en la preparación de los geles como en lavados y otras etapas del proceso de soporte y verificación de firmeza de la película. Esta agua se obtuvo haciéndola pasar por un intercambiador iónico.

Tabla 1. Características Físicas y Químicas [Duran]

CARACTERÍSTICA	VALOR
Coefficiente medio de dilatación lineal $\alpha_{20/300}$ (Norma DIN 52328)	10^{-6} K^{-1}
Temperatura de transformación	525°C
Temperatura máxima admisible para uso de corta duración	500°C
Densidad	$2,23 \text{ g cm}^{-3}$
Conductividad térmica	$1,2 \text{ W.m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Índice de refracción	1,473
Constante óptica de tensión	$4,0 \times 10^{-6} \text{ mm}^2 \text{ N}^{-1}$
Resistencia	7 N mm^{-2}
Composición química	SiO_2 : 81%, B_2O_3 : 13%, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$: 4, Al_2O_3 : 2%.
Transmisión	90% en el visible e infrarrojo

2.2.2 Preparación de las películas de TiO₂/SiO₂ sobre vidrio borosilicato

Se realizó el soporte del fotocatalizador TiO₂ en tubos de vidrio borosilicato de 1,5 cm de diámetro exterior (O.D.), 0,15 cm de espesor y 4 cm de longitud y sílice como medio de fijación, debido a su similitud química con el vidrio borosilicato, propiedades físicas, principalmente su alta área superficial y las propiedades de resistencia química, termomecánicas y ópticas de los sistemas TiO₂-SiO₂ [Restrepo, 1999][González et al, 2000].

mezclado durante media hora y se añejó durante 24 horas. El TiO₂ P-25 se dispersó a alta velocidad en el gel, usando una paleta con velocidad angular de 10000 rpm. Los tubos de vidrio borosilicato fueron previamente tratados con H₂SO₄ 3M con el fin de retirar de los tubos todas las impurezas, trazas de sodio principalmente, ya que estas pueden migrar hacia la película y actuar como centros de recombinación, disminuyendo la actividad fotocatalítica del TiO₂ e impidiendo una buena adherencia

Tabla 2. Reactivos empleados en la síntesis de la matriz de silicio y el soporte de TiO₂ sobre vidrio borosilicato.

REACTIVO	PUREZA	CARACTERÍSTICAS		PROVEEDOR
		Peso molecular (g/mol)	Densidad (Kg/L)	
Tetraetilo ortosilicato	98,0%	208,33	0,934	Merck
Alcohol metílico	99,9%	32,04	0,791	Merck
Alcohol etílico	99,9%	46,07	0,789	Merck
Alcohol isopropílico	99,8%	60,10	0,786	Merck
Ácido clorhídrico	37,0%	36,45	1,19	Merck
Ácido sulfúrico	98,0%	98,08	1,84	Merck
TiO ₂	99,5%	P 25, Anatasa/Rutilo (80:20) Área superficial 55±15 m ²		Degussa

2.2.3 Método de soporte

Se utilizó el método sol-gel [González et al, 2000][Hench, 1990] en combinación con el procedimiento "dip coating" para soportar películas de TiO₂-SiO₂ sobre los tubos de vidrio borosilicato. El gel se preparó a partir de tetraetilo ortosilicato (TEOs) y agua en 2-propanol, Tabla 3, usando HCl 3M como iniciador de la reacción,

de la película al tubo [Akui et al, 2002][Kanamori et al, 2002.], luego fueron sumergidos y retirados del gel, por una sola vez, usando un mecanismo de velocidad controlada (15 cm min⁻¹) y sometidos a un tratamiento térmico a 100°C durante 4 horas. Finalmente los tubos fueron lavados con solución de HCl (10% peso) durante 24 horas, con el fin de remover las partículas no ancladas. (Vease la Tabla 3)

Tabla 3. Diseño de experimentos para los sistemas TiO_2 / SiO_2 sobre vidrio borosilicato

SOPORTE	RELACIÓN MOLAR		TiO_2 (% Peso)
	Agua: TEOS	2-propanol:agua	
1	4	3,5	2,3
2	2	3,5	2,3
3	3	5,0	2,3
4	3	2,0	2,3
5	3	3,5	4,0
6	3	3,5	0,5
15	3	3,5	2,3

2.2.4 Caracterización de las películas de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sobre vidrio borosilicato

Se realizó por análisis de microscopía electrónica de barrido, análisis por energía dispersiva de rayos X, espectroscopía de absorción de rayos X, difracción de rayos X, espectroscopía de infrarrojo por reflectancia total atenuada, espectroscopía UV-visible de reflectancia difusa, análisis térmico gravimétrico y diferencial, adsorción de nitrógeno para la determinación de área superficial y cuantificación de dióxido de titanio en los materiales soportados.

2.3 Estudios de fotoactividad

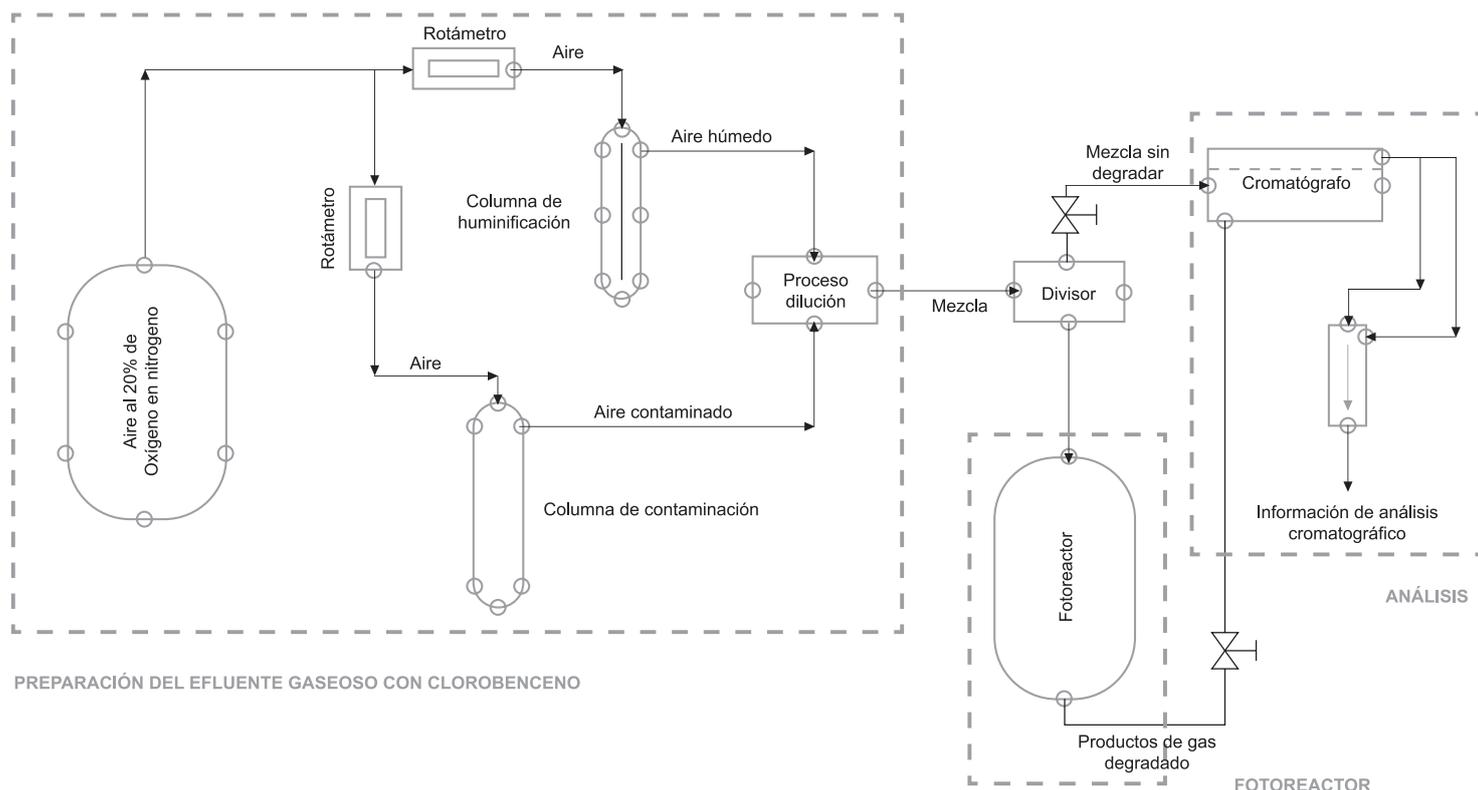
2.3.1. Sistema de fotodegradación

El proceso experimental utilizado estuvo compuesto de tres etapas (figura 2). En la primera se preparó el efluente gaseoso de clorobenceno en aire. El fotorreactor constituyó la segunda etapa, el cual está conformado por un cilindro de vidrio borosilicato en posición vertical, donde se ubica de manera concéntrica el tubo de borosilicato soportado con la película de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. La corriente de entrada se encuentra

en la parte inferior del reactor y conduce a un espacio de homogeneización y dispersión de la corriente gaseosa separada por una fritada de vidrio, que da acceso al fotocatalizador soportado, luego el efluente abandona el reactor por la parte superior. Alrededor del fotorreactor, y ubicadas en ángulos de 120° , se instalaron 3 lámparas de radiación UV (4W, con máximo de emisión a 365 nm, 12 cm de longitud), que irradian el eje constituido por el fotorreactor con 2,3 mW/cm². Todo el sistema se encuentra en una caja de icopor, recubierta con papel de aluminio. La tercera etapa del sistema consistió en los equipos de análisis de medida para la evaluación del seguimiento de la reacción y la identificación y seguimiento de los subproductos.

Los experimentos de fotodegradación se realizaron a temperatura ambiente 25°C (exterior) y presión de 0,84 atm., empleando un caudal de 65 mL/min. Para ello se ubicó el tubo de borosilicato soportado con la película de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (soporte 2) dentro del fotorreactor.

Figura 2. Esquema general de los sistemas de fotodegradación



2.3.2 Métodos de análisis

El seguimiento de la reacción se realizó por cromatografía de gases con detector de conductividad térmica (Agilent 8890), empleando una columna capilar DB-5, espectroscopia infrarroja FTIR, IR Prestige-21, Shimadzu, provista de una celda de gases ($\phi = 2,54$ cm y $L = 10$ cm, con ventanas ópticas de bromuro de potasio de 25 mm de diámetro y 4 mm de espesor) y un equipo de medición de CO₂ (Telaire 7001).

3. Resultados y Discusión

3.1 Características de las Películas

Las películas obtenidas presentaron buena resistencia mecánica, química y a la abrasión, ya que al contacto con otros materiales y sometidas a fuerzas de roce, se conservan adheridas al tubo sobre el cual fueron depositadas; así mismo, luego de reiterados lavados y posterior a las pruebas fotocatalíticas, las películas permanecen estables. En la figura 3 se muestran fotogra-

das a fuerzas de roce, se conservan adheridas al tubo sobre el cual fueron depositadas; así mismo, luego de reiterados lavados y posterior a las pruebas fotocatalíticas, las películas permanecen estables. En la figura 3 se muestran fotogra-

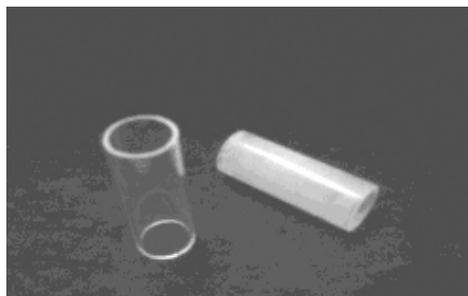


Fig. 3. Tubos de borosilicato soportado y sin soportar

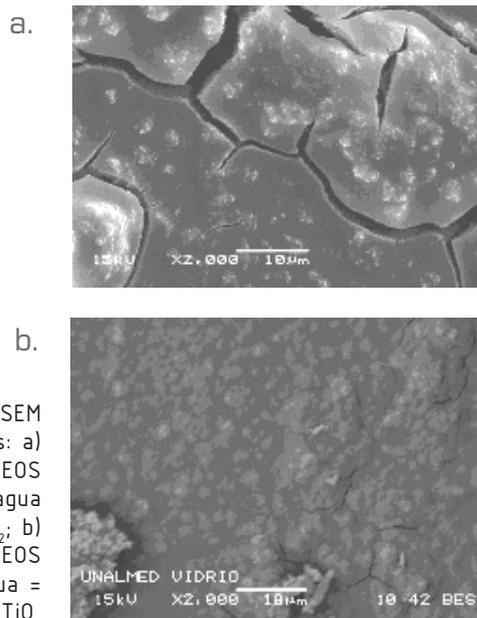


Figura 4. Imágenes SEM de los soportes: a) Soporte 1 agua/TEOS = 4; isopropanol/agua = 3,5; 2,3 % TiO_2 ; b) soporte 2 agua/TEOS = 2; isopropanol/agua = 3,5; 2,3 % TiO_2

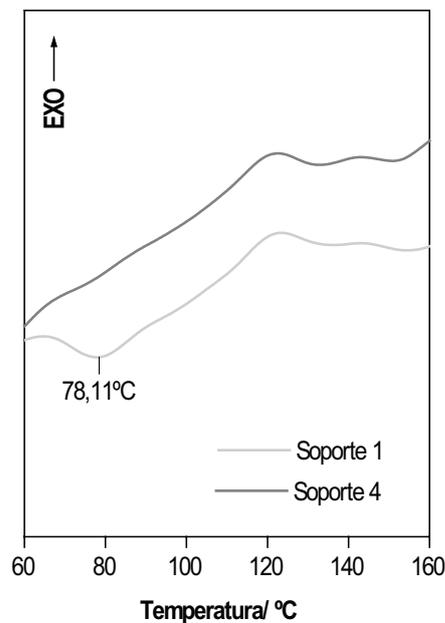


Figura 5. Análisis térmicos diferenciales (DTA) de los soportes 1 y 4.

fás de un tubo soportado y otro sin soportar.

3.2 Composición, propiedades morfológicas y texturales

La morfología y textura de las películas, depende tanto de la cantidad de agua en la mezcla, como de la cantidad de solvente presente en la reacción. Una mayor disponibilidad de agua en la mezcla reaccionante, no sólo promueve la hidrólisis del TEOS sino que, además, facilita el encuentro y posterior reacción entre los monómeros formados inicialmente, debido a la mayor fluidez del gel, representada en una menor viscosidad, conduciendo de esta manera a un mayor rendimiento en la producción de material de sílice que se evidencia en un mayor espesor de película (figura 4). Por el contrario, una menor cantidad de agua limita la hidrólisis y hace más lenta las reacciones de condensación de monómeros, ocasionando una disminución en la polimerización de la sílice, facilitando la dispersión del TiO_2 , y produciendo finalmente películas de textura homogénea, de menor espesor, con pocos aglomerados de TiO_2 de alrededor de $7 \mu\text{m}$ muy separados y gran cantidad de pequeños aglomerados de TiO_2 de $2 \mu\text{m}$ que se dispersan sobre toda la superficie.

Análisis térmicos diferenciales (figura 5), muestran eventos endotérmicos a 78°C , asociados a la eliminación del etanol en los materiales que presentan carbono en su composición, eventos que no fueron determinados en películas con contenidos de carbono despreciables. De otra parte, análisis FTIR-ATR muestran mayor hidratación de la superficie en los materiales que presentaron contenido de carbono.

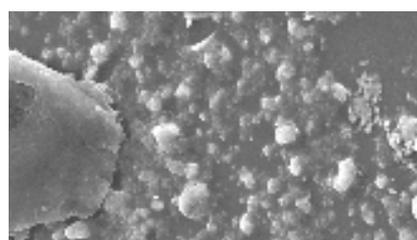
Las concentraciones medias de los precursores del soporte, de acuerdo con el diseño de

experimentos, condujeron a una superficie de rugosa conformada por gran cantidad de aglomerados de TiO₂ que se distribuyen de manera irregular presentando algunas zonas muy pobladas y otras sin soporte, como puede observarse en las microscopías electrónicas de barrido presentadas en las figuras 6a y en el perfil lineal de composición de titanio y oxígeno obtenido por el análisis de energía dispersiva de rayos X, (figura 6b).

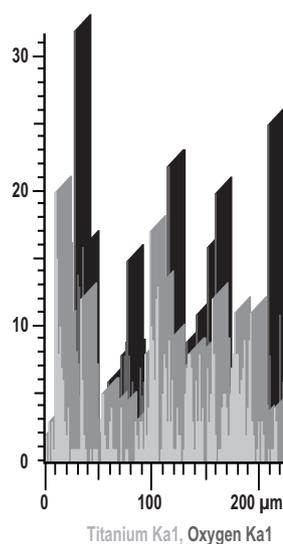
3.3 Caracterización por espectroscopia Infrarroja

La figura 7 presenta el espectro IR en el intervalo de 1600 – 400 cm⁻¹ correspondiente a los soportes desarrollados; además, se incluye el espectro IR del vidrio borosilicato, usado como sustrato para el soporte, en el cual se observan bandas localizadas a 778, 970 y 1110 cm⁻¹ que se asignan a diferentes modos vibracionales de elongación simétrica y asimétrica de los enlaces Si -O- Si [Monrós et al, 1993],[Davis & Lin 1997] y la banda a 970 cm⁻¹ específicamente a la vibración de elongación de Si-O- presentes en el sustrato de borosilicato. Además, se observa una banda a 880 cm⁻¹, asignada a los modos de flexión de radical OH, la banda a 1370 cm⁻¹, asignada a enlaces B – O y una banda a 660 cm⁻¹ asignada a la vibración de flexión de Si-O-B (no mostrada en la gráfica comparativa) [Peña-Alonso et al, 2005].

En los materiales soportados se observa la formación de nuevas bandas a 950 y 1050 cm⁻¹ y la desaparición, atenuación o definición de algunas bandas presentes en el sustrato de vidrio borosilicato.



a.



b.

Figura 6. Análisis de composición espacial del soporte 15: agua/TEOS = 3; isopropanol/agua = 3,5; 2,3 % TiO₂
a) imagen SEM a 450 aumentos; b) análisis lineal R-X por EDS.

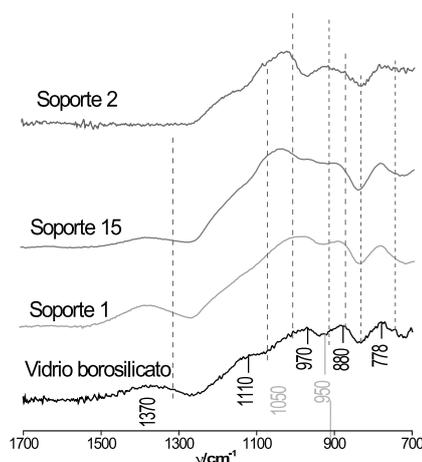


Figura 7. Espectros IR para el vidrio borosilicato y los soportes 1, 2 y 15.

3.4. Actividad fotocatalítica

Los experimentos de degradación fotocatalítica de clorobenceno se efectuaron empleando dos procedimientos, el primero de ellos se realizó alcanzando el equilibrio de adsorción en la oscuridad, mientras que el segundo se inició sin previa adsorción del clorobenceno en la película de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, (figuras 8a), no obstante se alcanzó el mismo porcentaje de degradación del clorobenceno del 68% al establecerse el estado estacionario de la reacción fotocatalítica, el cual se logra en 80 minutos de irradiación. La cinética de la reacción se ajusta a un pseudo orden 1, con constante aparente de velocidad de 0.339 h^{-1} .

El avance de la degradación del clorobenceno fue monitoreado, además, por medio de una cel-

da de gases en FTIR. Se observa la disminución de la intensidad de las principales bandas asociadas al clorobenceno, a tal punto que, a 150 minutos y en adelante sólo permanecen algunas de ellas con muy poca intensidad (figura 8b). No se observa la aparición de nuevas bandas cuando el experimento se realiza en atmósfera anhidra. Sin embargo, cuando se aporta humedad al sistema, aparecen algunas bandas, 890, 925 y 1090 cm^{-1} , asociadas a los productos intermedios, fenol y 2-clorofenol, el primero de ellos observado, en muy poca cantidad, por análisis cromatográficos, contrastados con un patrón inicial, y el segundo de acuerdo con las nuevas bandas observadas por análisis FTIR, ya mencionadas.

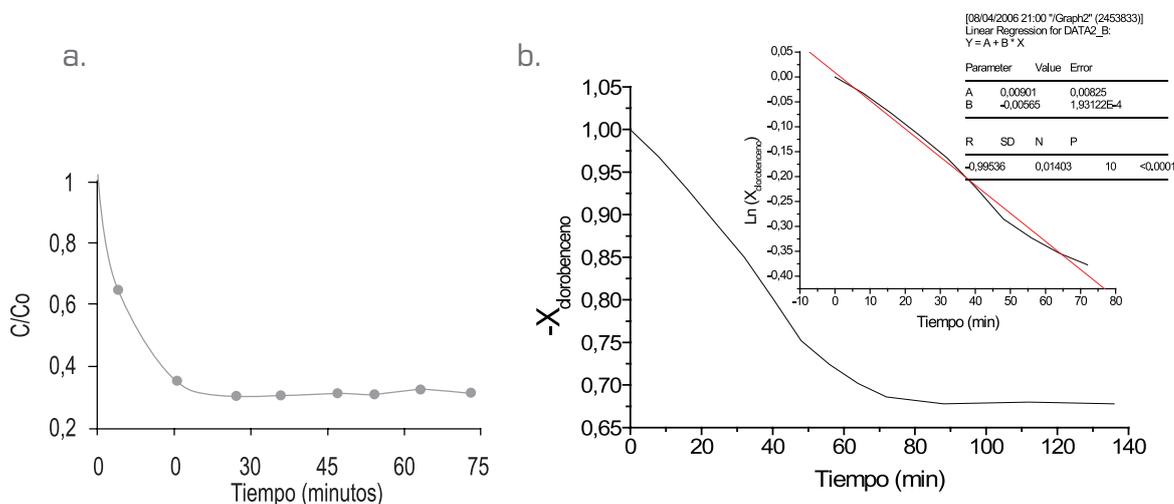


Figura 8. a) Equilibrio de adsorción previo a la reacción de fotodegradación b) Curva de degradación de clorobenceno: equilibrio de adsorción y reacción de fotodegradación simultáneos.

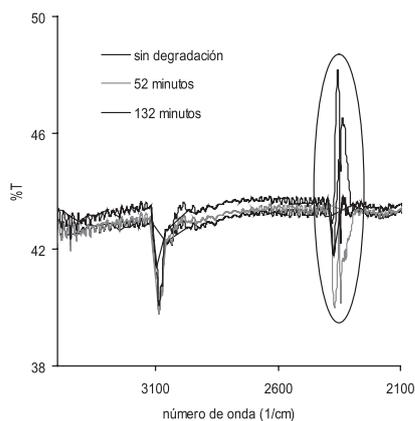
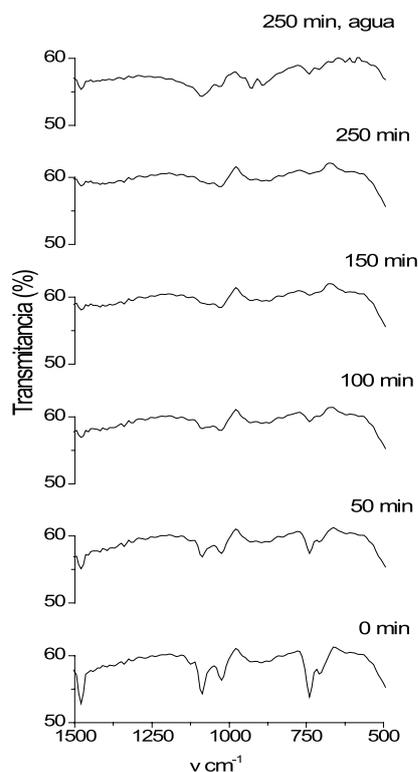


Figura 9. a) Seguimiento a la degradación de clorobenceno por FTIR usando celda de gases en cabina libre de humedad y CO₂. b) Formación de CO₂ durante la fotodegradación de clorobenceno con películas de TiO₂-SiO₂ soportadas sobre vidrio borosilicato. Observado a través de análisis FTIR

La determinación de la mineralización, medida como cantidad producida de CO₂, fue observada a través de análisis FTIR, figura 9a y b y cuantificada por medio de un medidor de CO₂ en línea. Se observa una importante mineralización que alcanza alrededor del 90 %. Este evento es coherente con la escasa formación de productos intermedios, encontrados en los análisis, aunque no se pueden descartar algunos de ellos que permanecen adsorbidos sobre el catalizador. Por lo anterior, es necesario continuar la búsqueda y caracterización de los posibles productos intermedios, a través de otras técnicas analíticas, en trabajos futuros, sin embargo los análisis teóricos ya permiten trazar las rutas de degradación seguidas.

3.5. Modelación teórica de la fotodegradación

3.5.1 Seguimiento teórico de la degradación

Con el propósito de realizar el seguimiento teórico de la degradación del clorobenceno y estudiar los intermediarios a través de los cuales procede la degradación, se realizaron simulaciones teóricas con los programas Gaussian 03 y SpartanPro. Los parámetros geométricos para los reactivos, intermediarios y productos propuestos en la degradación fotocatalítica del clorobenceno, fueron completamente optimizados a partir del uso de la teoría ab initio al nivel de teoría HF/6-31G(d) [Hehre et al, 1998], a través de los cuales se establece el orden de estabilidad de los intermediarios probables de formación en la degradación del clorobenceno.

3.5.2 Mecanismo de Reacción

De acuerdo con los resultados obtenidos experimentalmente se proponen como intermedarios al 2-clorofenol, 4-clorofenol y fenol, teniendo en cuenta el ataque del radical hidroxilo, .OH, no sólo en las posiciones orto y para, sino también la formación del fenol al reemplazarse el cloro antes de que el anillo se abra (figura 10).

En sistemas fotocatalíticos heterogéneos el OH se produce por la oxidación directa del hueco o de la superficie adsorbente o por los iones hidróxido. Para sustratos aromáticos, se estima que el ataque OH ocurre principalmente vía adición al anillo aromático para producir un radical hidroxiclohexadienilo.

Se realizó el análisis NBO [Glendening et al, 1999], [Reed et al, 1983], con el fin de estudiar los efectos de correlación electrónica para evaluar el progreso de la reacción y el efecto producido por el cloro unido al anillo bencénico, en

donde el cloro actúa como un grupo electrón donador (efecto inductivo +I), la actividad de estos grupos en la degradación fotocatalítica decrece, en tanto que el efecto inductivo disminuye, el cloro es el último en el grupo +I, por lo tanto se esperaría que el clorobenceno se degradara lentamente. Sin embargo, los halógenos tienen un comportamiento especial en donde actúan como desactivadores del anillo bencénico. En el caso de la fotocatalisis, un mecanismo por radicales libres es el responsable del proceso de degradación y la desactivación es la responsable del efecto favorable para el ataque de los radicales OH. En la tabla 4, se encuentran los valores de las cargas NBO calculadas al nivel HF/6-31G(d), en los cuales se halla mayor concentración de carga negativa en los carbonos en las posiciones 2 y 4, comparada con la posición 3 del clorobenceno.

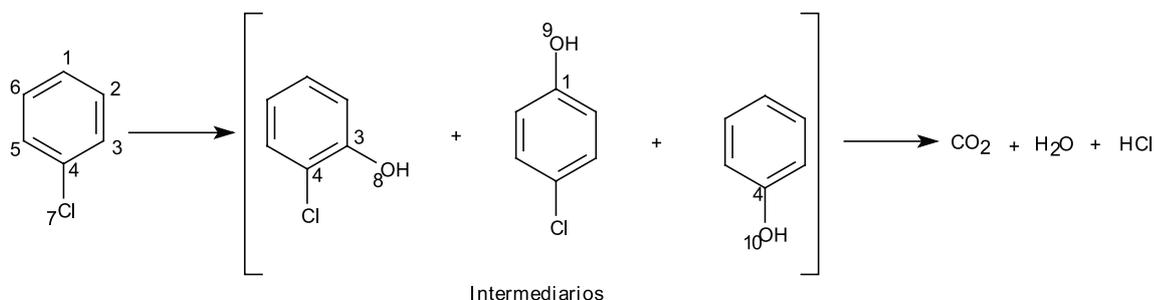


Figura 10. Degradación fotocatalítica propuesta para el clorobenceno

Especies	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	Cl ₇	O ₈	O ₉	O ₁₀
Clorobenceno	-0.23170	-0.20960	-0.24006	-0.24006	-0.24006	-0.20960	-0.02532	-	-	-
o-clorofenol	-0.19005	-0.28270	0.37969	-0.13014	-0.20179	-0.26180	-0.03836	-0.74490	-	-
p-clorofenol	0.38855	-0.31735	-0.19912	-0.08174	-0.20008	-0.28193	-0.02811	-	-0.74363	-
Fenol	-0.27820	-0.29985	-0.18632	0.39114	-0.18546	-0.33414	-	-	-	-0.74700

Tabla 4. Cargas NBO para reactivos e intermedarios de la reacción de degradación calculadas al nivel HF/6-31G(d)

3.5.3 Energías Electrónicas de Reactivos, Intermediarios y Productos

Las frecuencias vibracionales se evaluaron para confirmar que las estructuras optimizadas corresponden a un mínimo de la superficie de energía potencial y para determinar las energías del punto cero, ZPE. En la Tabla 5, se presentan los datos correspondientes a la energía de todas las especies, involucrada en la degradación del clorobenceno, donde se encuentra que los intermediario 2 y 4, clorofenol, poseen energías similares y el fenol se encuentra como un intermediario, termodinámicamente más favorable, comparado con los anteriores, lo cual correlaciona con los resultados experimentales.

4. Conclusiones

Las películas de TiO₂-SiO₂ soportadas sobre borosilicato por medio del método sol-gel, combinada con deposición a velocidad controlada y posterior tratamiento térmico, permiten obtener sistemas altamente eficientes para la degradación de compuestos organoclorados y son muy funcionales, ya que pueden adaptarse a diferentes configuraciones de sistemas reactores sin necesidad de separar el fotocatalizador.

La fotodegradación del clorobenceno molécula modelo empleada en este trabajo alcanzó niveles cercanos al 70% en tan sólo 80 minutos de irradiación, a través de una cinética de pseudo orden 1 con constante aparente de velocidad de 0.339 h⁻¹.

La modelación teórica permite establecer el orden de estabilidad termodinámica de los intermediarios de la degradación y permite evaluar el grado de toxicidad cuando están presentes en el ambiente, además posibilitó la estimación de los posibles intermediarios formados, fenol y 2-clorofenol los cuales correlacionan con los resultados experimentales encontrados.

Agradecimientos

Este artículo está soportado por los resultados de investigación del Proyecto Conjunto "Estudio Teórico y Experimental de la Degradación por Vía Fotocatalítica del Clorobenceno", Código CNV POLI05-1-01, realizado con el apoyo financiero y técnico del Politécnico Colombiano Jaime Isaza Cadavid – Dirección de Investigación y Posgrados y a la Universidad de Antioquia – Facultad de Ingeniería – Grupo de Investigación en Procesos Físicoquímicos Aplicados.

Especies	HF/6-31G(d)	ZPE ^a	TCH ^a	S ^a
Clorobenceno	-689.6033449	0.097714	0.103786	73.575
2-clorofenol	-764.4586822	0.102566	0.109712	79.900
4-clorofenol	-764.4574711	0.102274	0.109517	80.423
Fenol	-305.5580641	0.112300	0.118430	73.529

Tabla 5. Energías electrónicas evaluadas al nivel HF/6-31G(d), energías vibracionales del punto cero, ZPE y correcciones térmicas de la entalpía, TCH, en hartrees y entropías, S, en cal mol⁻¹ K⁻¹, para todos los reactivos, intermedios y productos involucrados en la degradación.

Referencias

- AKUI, J.; KOGURE, H. & ISOZAKI, O. *Coating composition for forming titanium oxide film, process for forming titanium oxide film and photocatalyst*, 2002. United States Patent Application 20020042343.
- ÁVILA, P.; SÁNCHEZ, B.; CARDONA, A.; REBOLLAR, M. & CANDAL, R. En: *Catalysis Today*: 2002, 76, 271-278.
- BECKE, A. D. En: *J. Chem. Phys.*: 1993, 98, 5648-5652.
- DAVIS, R. J. & LIN, Z. En: *Chemistry of Materials*: 1997, 9, 2311-2324.
- DURAN. *Especificaciones Técnicas del vidrio borosilicato*, suministrado por ECOVILAB.
- FERNÁNDEZ, A.; LASSALETTA, G.; JIMÉNEZ, V. M.; JUSTO, A.; GONZÁLEZ-ELIPE, A. R.; HERRMANN, J. M.; TAHIRI, H. & AIT-ICHOU, Y. En: *Applied Catalysis B: Environmental*: 1995, 7, 49-63
- FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; JOHNSON, B.; CHEN, W.; WONG, M. W.; ANDRES, J. L.; HEAD-GORDON, M.; REPLOGLE, E. S.; POPLE, J. A. *Gaussian 03*, Revision A.9, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- GELOVER, S.; MONDRAGON, P. & JIMENEZ, A. En: *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*: 2004, 165, 241-246.
- GLENDENING, J. K. BADENHOOP, A. E. REED, J. E. CARPENTER, AND F. WEINHOLD. NBO 4.M E.D. *Theoretical Chemistry Institute*, University of Wisconsin, Madison, WI, 1999.
- GONZÁLEZ, J.; PÉREZ, J. F.; RUIZ, F. & MARTÍNEZ, J. R. En: *Superficies y Vacío*: 2000, 11, 1-16.
- GUAN, K. En: *Surface & Coatings Technology*: 2005, 191, 155-160.
- GUILLARD, CH.; DEBAYLE, D.; GAGNAIRE, A.; JAFFREZIC, H. & HERRMANN, En: *J. M. Materials Research Bulletin*, 2004, 39, 1445-1458.
- HEHRE, W.J., SHUSTERMAN, A.; NELSON, J. *The Molecular Modeling Workbook for Organic Chemistry*. Wavefunction, Inc., United States, 1998.
- HEHRE, W.J.; RADOM, L.; SCHALEYER, P. S.; POPLE, J.A. *"Ab-initio Molecular Orbital Theory"* J. Wiley USA Cap. 2, 4, 6. 2001
- HENCH, L. & WEST, En: *J. Chemical Reviews*: 1990, 90, 33-72.
- HERNÁNDEZ, M.; TEJEDOR, I.; CORONADO, J.; SORIA, J. & ANDERSON, M. En: *Thin Solid Films*: 2006, 502, 125-131
- HOFSTADLER, K.; BAUER, R.; NOVALIC, S. & HEISLER, G. *Environmental Science and Technology*, 1994, 28, 670-674.
- <http://www.cec.uchile.cl/~mpilleux/id42a/Trabajos/17SolGel/17SolGel.doc>, agosto de 2006.
- KANAMORI, T.; HONDA, M.; KAWAHARA, K.; HASHIGUCHI, Y. *Coating composition, method for producing the same, cured product and coating film*, 2002. United States Patent Application 20020007006.
- MATSUBARA, H.; TAKADA, M.; KOYAMA, S.; HASHIMOTO, K. & FUJISHIMA, A. En: *Chemistry Letters*: 1995, 767-768.
- MONRÓS, G.; MARTÍ, M. C.; CARDA, J.; TENA, M. A.; ESCRIBANO, P. & ANGLADA, M. En: *Journal of Material Science*: 1993, 28, 5852.
- NEIGISHI, N.; IYODA, T.; HASHIMOTO, K. & FUJISHIMA, A. En: *Chemistry Letters*: 1995, 841-842.
- OLLIS, D.; HSIAO, Ch.; BUDIMAN, L.; LEE, Ch. En: *J. of Catalysis*: 1984, 88, 89-96
- PEÑA-ALONSO, R.; RUBIO, F.; RUBIO, J. & OTEO, J. En: *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*: 2005, 44, 387-392.
- REED, A. E. AND WEINHOLD, F. En: *J. Chem. Phys.*: 1983, 78, 1736 and 4066.
- RESTREPO, G. M. *Síntesis, Caracterización y Propiedades Fisicoquímicas de Óxidos Mixtos TiO₂ - SiO₂ y ZrO₂ - SiO₂, Eventualmente Dopados con Fe (III)*. Tesis del Instituto Ciencias de los Materiales de Sevilla, Sevilla, 1999.
- SCHMIDT, H. & MENNIG, M. [SOLGEL]. *Wet coating technologies for glass*, Disponible en: <http://www.solgel.com/articles/Nov00/mennig.htm>, agosto de 2006.
- SCHWITZGEBEL, J.; ECKERDT, J. G.; GERISHER, H. & HELLER, A. En: *Journal of Physical Chemistry*: 1995, 99, 5633-5638.
- ZHANG, Y.; CRITTENDE, J. C.; HAND, D. W. & PERRAM, D. L. En: *Environmental Science and Technology*: 1994, 28, 435-442.